

Zum Problem des Ladungsnullpunktes an reversiblen Elektroden

von

Martin König

aus

Mannheim

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Zum Problem des Ladungsnullpunktes an reversiblen Elektroden

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Martin König
aus
Mannheim

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität Erlangen - Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 12. 2. 1969

Dekan: Professor Dr. H. Wegener

1. Berichterstatter: Universitätsdozent Dr. H. Göhr
2. Berichterstatter: Professor Dr. W. Jaenicke

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom
Januar 1964 bis September 1968
im Institut für Physikalische Chemie
der Universität Erlangen - Nürnberg ausgeführt

Herrn Universitätsdozent Dr. H. Göhr danke ich für
die Stellung des Themas und für zahlreiche klärende
Diskussionen.

Herrn Professor Dr. W. Jaenicke danke ich für die
wohlwollende Aufnahme in seinem Institut.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die
Gewährung von Mitteln zu Dank verpflichtet.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	6
Liste der verwendeten Symbole	9
I. <u>Einführung in die Problematik des "Billiterpotentials"</u>	11
II. <u>Kritische Durchsicht der Experimente zum "Billiterpotential"</u>	17
1. Veränderung von Oberflächen	18
1.1 Direkte Methoden	18
1.2 Schabmethoden	20
1.3 Tauchmethoden	21
2. Messungen der Zwischenflächenspannung	23
3. Elektrokinetische Messungen	25
III. <u>Theoretische Diskussion des Tauchversuchs</u>	28
1. Der "idealisierte" Tauchversuch	28
1.1 Beschreibung und Voraussetzung	28
1.2 Bedeutung der Spannung $U(t)$ zwischen Tauch- und Gegen-Elektrode	31
1.3 Ersatzschaltbild	34
2. Diskussion des Tauchversuchs mit Rücksicht auf die Veränderung der Phasengrenzen	37
2.1 Die Phasengrenze Lösung/Gas	37
2.2 Die Phasengrenze Metall/Gas	39
3. Der Begriff "ladungsfrei" für "ideal polarisierbare" und "ideal nicht polarisierbare" Elektroden	43
4. Deutung des Tauchversuchs Zur	48
IV. <u>Meßtechnisches</u>	53
1. Meßanordnung für Versuche mit möglichst kleinem Außenwiderstand in nicht entlüfteten Lösungen	53
2. Meßanordnung für Versuche mit hohem Außenwiderstand in entlüfteten Lösungen	56

3.	Vorbehandlung der Tauch-Elektrode, Chemikalien	62
4.	Zur Auswertung der Messungen	65
V.	<u>Experimentelle Ergebnisse</u>	68
1.	Ergebnisse bei kleinem und variablen Außenwiderstand	68
1.1	Eisen(II)-Eisen(III)-hexacyanid-Elektrode an Gold	69
1.2	Chinhydron-Elektrode an Gold und Platin	70
	Das System Au/Lösung gesättigt an Chinhydron	70
	Das System Pt/Lösung gesättigt an Chinhydron	75
	Einfluß der Vorbehandlung auf den Durchtrittswiderstand der Chinhydron-Elektrode	76
1.3	Silber-Elektrode	78
2.	Ergebnisse bei hohem Außenwiderstand in entlüfteten Lösungen	81
2.1	Silber-Elektrode	82
2.2	Eisen(II)- Eisen(III)-Elektrode	86
3.	Einfluß von Adsorptionsschichten auf den Spannungs-Zeitverlauf beim Tauchversuch, auf die Kapazität und den Durchtrittswiderstand der Doppelschicht	88
3.1	Vergleich von in O_2 und H_2 vorbehandelten Platin- und Gold-Elektroden am System Eisen(II)- Eisen(III)-hexacyanid	89
3.2	Einfluß der Vorbehandlung in N_2 , O_2 und H_2 auf Platin-Tauch-Elektroden für verschiedene Konzentrationen an Eisen(II)- Eisen(III)-hexacyanid	91
3.3	Einfluß der H_2 -, O_2 - und N_2 -Vorbehandlung auf Platin-Tauch-Elektroden am Chinhydronsystem	97
3.4	Einfluß verschiedener Anionen in der Lösung	100
VI.	<u>Diskussion der Meßergebnisse</u>	108
1.	Die Doppelschicht an festen Elektroden	108
2.	Zur Frage eines vom Metall unabhängigen Umkehrpunktes	112
3.	Chemisorptionsschichten, spezifische Ionenadsorption	115
4.	Spannungs-Zeit-Verlauf, Modell der Vorgänge beim Tauchversuch	120
	Literaturverzeichnis	127

Zusammenfassung

An einer frisch erzeugten Grenzfläche Metall/Lösung stellt sich, wenn potentialbestimmende Ionen für eine bestimmte Elektrodenreaktion in der Lösung vorgegeben sind, ein definiertes, reversibles Potential ξ_{rev} (gegen eine Normal-Wasserstoff-Elektrode) ein. Für den Aufbau der diesem Potential entsprechenden Doppelschicht ist die Verschiebung einer Ladung q erforderlich. Hierbei tritt an einem Außenwiderstand R , der die frisch erzeugte Elektrode ("Tauch-Elektrode") mit einer gleichartigen, reversiblen Gegen-Elektrode verbindet, eine Spannung $U(t)$ auf. Nach Oel und Strehlow¹ wird das Potential am Umkehrpunkt $\int_0^{\infty} U(t) \cdot dt = 0$, wo bei zeitunabhängigem Gesamtwiderstand also $q = 0$, als "Billiterpotential" ϵ_B der "ladungsfreien" reversiblen Elektrode bezeichnet. Patrick und Littler² verwenden einen sehr hohen, Oel und Strehlow einen möglichst kleinen Außenwiderstand R ; sie geben, ähnlich wie Billiter und andere Autoren, $\epsilon_B = 0,475$ V an und postulieren aufgrund ihrer Messungen, daß dieser Wert unabhängig sei von der Art des Metalls, der Elektrodenreaktion, mit der ξ_B reversibel eingestellt wird, und Zusätzen in der Lösung, wie gelöste Gase oder kapillaraktive Stoffe.

Einige Autoren, besonders Frumkin, betrachten den Wert von ϵ_B als experimentell nicht gesichert. Die Deutung als Ladungsnullpunkt an reversiblen Elektroden wird auch aus theoretischen Erwägungen abgelehnt. Als Erklärung für das "Billiterpotential" wird eine an allen Metallen mögliche Elektrodenreaktion, wie der Abbau von Sorptionsschichten vermutet.

Die hier vorgelegten Untersuchungen stellen eine Weiterentwicklung der bisherigen insofern dar, als der Zeitverlauf $U(t)$ anstelle des Strom-Zeitintegrals registriert, die Benetzzeit auf weniger als 1 ms herabgesetzt, der Außenwiderstand um Zehnerpotenzen variiert, die Lösung

1) [8,9]

2) [6]

auch entlüftet und systematisch der Einfluß von Gas-Zusätzen (H_2 , O_2 , N_2) untersucht wurden.

Unter den von Oel und Strehlow angewandten Bedingungen, bei kleinem Außenwiderstand und ohne Ausschluß von O_2 , wird an Gold und an Platin mit Eisen(II)-Eisen(III)-hexa-cyanid oder Chinhydron als Redoxsystem in einheitlicher Grundlösung zwischen 0,35 und 0,6 V kein Umkehrpunkt gefunden. An Gold kann jedoch durch Änderung der Lösungszusammensetzung, z.B. durch Zugabe von Halogenidionen, innerhalb eines weiten Potentialbereichs ein Vorzeichenwechsel von $U(t)$ erzielt werden. An Platin treten nur positive $U(t)$ -Verläufe auf, d.h. der Strom fließt von der Tauch-Elektrode über R zur Gegen-Elektrode. Diese Stromrichtung ist zu erwarten, wenn der Ladungsnullpunkt an Platin unter 0,4 V läge oder auch, wenn sich auf der Platin-Elektrode im Gegensatz zu Gold eine reduzierbare Oberflächenverbindung befindet. Die Zeitkonstante für den Abfall von $U(t)$ liegt bei 20 ms, hängt aber von der Vorbehandlung der Tauch-Elektrode und den Eigenschaften der Lösung ab. An Gold treten in einigen Lösungen zwei Zeitkonstanten für entgegengesetzt verlaufende $U(t)$ -Anteile auf.

Bei Verwendung eines großen Außenwiderstandes R und Ausschluß von O_2 wird an Platin, Gold und Silber in der Nähe von 0,47 V ebenfalls kein Umkehrpunkt gefunden. $U(t)$ kann formal in eine Summe von maximal drei Exponentialfunktionen und ein quasistationäres Asymmetriepotential zerlegt werden. An Silber wechselt der Summand mit der kleineren Zeitkonstante (ca. 5 ms) beim Übergang von Lösungen mit AgBr zu solchen mit Ag_2O als Bodenkörper zwischen 0,2 und 0,35 V sein Vorzeichen. Der Anteil von $U(t)$ mit der größeren Zeitkonstante zeigt zwischen 0,2 und 0,66 V ein schwankendes Vorzeichen, während das Asymmetriepotential bei etwa 0,5 V sein Vorzeichen wechselt, wenn man von Lösungen ohne zu solchen mit Ag_2O als Bodenkörper übergeht. Die Überspannungs-Zeitkurven bei Stromrechteckimpulsen lassen auf

Verarmung an potentialbestimmenden Ionen schließen; die auftretenden Transitionszeiten stimmen ungefähr mit den größeren Zeitkonstanten von $U(t)$ überein. An Platin mit Eisen(II)-Eisen(III)-hexacyanid als Redoxsystem klingt der schnellere Anteil von $U(t)$ innerhalb der Benetzzeit, der stets negative langsamere Anteil mit einer Zeitkonstanten von ca. 5 ms ab. Der schnellere Anteil ist im allgemeinen positiv, nur wenn O_2 optimal ausgeschlossen wird, treten bei höheren Potentialen auch negative Spannungen auf.

Der Einfluß der Vorbehandlung der Platin-Elektroden in O_2 , H_2 und N_2 auf den $U(t)$ -Verlauf läßt sich mit der Annahme deuten, daß der Doppelschichtaufladung, mit einem Nullpunkt in der Nähe des Wasserstoff-Potentials, ein Umbau von Sorptionsschichten überlagert ist. Dies führt bei Vorbehandlung in H_2 zu ausschließlich negativen $U(t)$ -Verläufen. Bei Vorbehandlung in O_2 und N_2 verschiebt sich $U(t)$ so, daß mit wachsendem Potential auch negative Werte von $U(t)$ auftreten. An in N_2 vorbehandelten Elektroden sind, entsprechend der hier undefinierten Sauerstoffbedeckung die $U(t)$ -Verläufe schlecht reproduzierbar; an Gold, wo höchstens minimale Sauerstoffchemisorption vorliegt, ist trotz Einwirkung von O_2 $U(t)$ negativ.

Das verwickelte Zeitverhalten von U bei den Tauchversuchen wird von folgenden Prozessen bestimmt, die zur Einstellung der Gleichgewichtsstruktur der Doppelschicht führen: Aufladung des Doppelschichtkondensators der äußeren Helmholtzschicht, spezifische Ionen-Adsorption in der inneren Helmholtzschicht, Umbau von Chemisorptionsschichten und andere Vorgänge, die mit einer Veränderung des Oberflächenpotentials des Metalls verbunden sind.

Die postulierte Unabhängigkeit des Umkehrpunktes wurde also weder für Anteile, noch für das Integral des $U(t)$ -Verlaufes gefunden.

Liste der verwendeten Symbole

A, A'	Oberfläche der Gegen- bzw. der Tauch-Elektrode
C, C'	flächenbezogene Kapazität der Gegen- bzw. Tauch-Elektrode
C''	flächenbezogene Kapazität, die Ladung einer Chemisorptionsschicht symbolisierend
C_o, C_M	Meßkapazitäten
c_i	Konzentration des Stoffes i
D, D_o	Diffusionskoeffizient, o : temperaturunabhängiger Faktor
E	Aktivierungsenergie der Desorption ($\approx$ Adsorptionswärme)
e_i	Ladung eines Teilchens der Art i
F	Faraday-Konstante
$\tilde{G}, G$	elektrochemische- bzw. freie Enthalpie
I, I', I''	Ströme durch den Außenwiderstand, die Tauch-Elektrode und zum Umbau von Chemisorptionsschichten
i	Stromdichte
N_L	Loschmidtzahl
n_i	Menge des Stoffes i
p	Druck
Q, q	Ladung, Ladungsdichte
R, R_L	Außen- bzw. Lösungs-Widerstand
R'	formaler Lösungswiderstand
R_D, R'_D	flächenbezogener Durchtrittswiderstand der Gegen- bzw. der Tauch-Elektrode
T	Transitionszeit, abs. Temperatur
t	Zeit
t_m	Zeit bis $ U(t) $ Maximum erreicht
$t_{1/x}$	Zeit bis $U(t)$ auf U_m/x abgefallen ist
U	Aktivierungsenergie der Diffusion
$U(t)$	Spannung über dem Außenwiderstand R
U_{mi}, U_a	Anteile von $U(t) = \sum U_{mi} \cdot e^{-t/\tau_i} + U_a$ ($i = 1, 2, \dots$)
U_m	Maximalwert von $U(t)$
U^o	Abweichung des Potentials von ϵ_B
z_i	Ladungszahl eines Teilchens des Stoffes i

γ	Zwischenflächenspannung
δ	Dicke der Ionen-Doppelschicht Lösung/Gas
ε	Potential auf die Normal-Wasserstoff-Elektrode bezogen
$\varepsilon_N, \varepsilon_B$	Lippmann- bzw. Billiterpotential
ε_o	Potential des Umkehrpunkts verschiedener Meßgrößen
ε_{rev}	reversibles Potential
	elektrokinetisches Potential
η, η_o	Überspannung, o: für $t \gg R_D C$
μ, μ	elektrochemisches- bzw. chemisches Potential
θ	Bedeckungsgrad
ξ	Widerstandskombination: $(R_D + R')/R$
τ, τ_i	Zeitkonstante in $U(t) = \sum U_{mi} \cdot e^{-t/\tau_i}$
τ_o, τ'_o	Zeitkonstante für den Aufbau der diffusen Doppelschicht, ' : wenn Chemisorption vorliegt
τ^*	theoretische Zeitkonstante von $U(t)$
τ_i	Zeitkonstante für den Abfall von $\eta(t)$ nach Abschalten des Stromrechteck-Impulses
φ	elektrisches Potential
$\Delta\varphi_{ij}$	Potentialsprung zwischen den Phasen i und j
$\Delta\varphi_{ad}, \Delta\varphi_{ad}^o$	Potentialsprung bedingt durch Ionen-Adsorption, o: Gleichgewichtswert
$\Delta\varphi_d, \Delta\varphi_d^o$	Potentialsprung im diffusen Teil der Doppelschicht o: Gleichgewichtswert
$\Delta\varphi_H$	$\Delta\varphi_d + \Delta\varphi_{ad}$
$\Delta\varphi_{ML}, \Delta\varphi_{ML}^o$	gesamter Potentialsprung Metall/Lösung o: Gleichgewichtswert
χ	Oberflächenpotential
χ_M	Oberflächenpotential eines Metalls
χ_M^o, χ_M^A	Oberflächenpotential, o: Gleichgewichtswert des Metalls, wenn mit Lösung in Kontakt, A: der Tauch-Elektrode vor dem Eintauchen in die Lösung

I. Einführung in die Problematik des "Billiterpotentials".

An einer Phasengrenze Metall/Lösung bildet sich ein inhomogenes Gebiet aus, das sowohl vom homogenen Inneren des Metalles, als auch von dem der Lösung abweicht. Dieses Gebiet wird elektrochemische Doppelschicht genannt.

Helmholz (1853) verglich ihr elektrisches Verhalten mit einem Platten-Kondensator, bei dem sich in molekularen Abständen Ladungen gegenüberstehen, die eine Potentialdifferenz zwischen den beiden Phasen erzeugen. In der Literatur wird diese als Einzelelektrodenpotential oder Galvanispannung, im folgenden kurz als Potentialsprung bezeichnet. In diesem einfachen Modell fällt der Nullpunkt der Ladung mit dem des Potentialsprunges zusammen.

Billiter ^{*)} veröffentlichte um die Jahrhundertwende zur Frage des Nullpunktes des Potentialsprunges zahlreiche Untersuchungen [1,2]. Aus seinen mit verschiedenen Verfahren durchgeführten Versuchen, die in Kapitel II genauer analysiert werden, zog er den Schluß, daß der Nullpunkt des Potentialsprunges, unabhängig von der Art des Metalles und der Lösung bei 0,47 V, bezogen auf die Normal-Wasserstoff-Elektrode, liege.

^{*)} vor 1929 Billitzer

Dieser Nullpunkt war um etwa $3/4$ V positiver, als der an der Quecksilber-Tropf-Elektrode von anderen, auch moderneren Autoren [3] gefundene Ladungsnullpunkt an Quecksilber von $-0,19$ V.

Zu den abweichenden Ergebnissen Billiters stellt Frumkin[4] in seiner 1928 erschienenen maßgebenden Arbeit über "Elektrokäpillare Erscheinungen" fest: "Man kann keinen Zweifel hegen, daß die Erklärung der erwähnten Beobachtungsergebnisse in einer mangelhaften Versuchsanordnung zu suchen ist". Und außerdem: "... es ist nicht einzusehen, weshalb dieses Studium ("der Grenzfläche Metall/Lösung") auf eine Suche nach einem absoluten Nullpunkt des Potentials zugespitzt werden soll."

Nachdem Guggenheim 1929[5] weiterhin dargelegt hatte, daß der Potentialsprung zwischen verschiedenen Phasen grundsätzlich nicht meßbar sei und deshalb keinen physikalischen Sinn habe, fielen Billiters Versuche ungeklärt in Vergessenheit.

Im Jahre 1950 jedoch, fanden Patrick und Littler[6] bei "Tauch-Versuchen" ebenfalls den Nullpunkt des Potentialsprunges, unabhängig vom Metall und der Lösung bei $0,475$ V und bestätigten damit die Ergebnisse Billiters. Strehlow deutete in seiner Arbeit "Zum Problem des Einzelelektrodenpotentials" [7] die Versuche von Patrick und Littler mit der Annahme von Wasserdipolschichten, die vom Metall

unabhängig sein sollten. Er veröffentlichte im Zusammenhang mit diesen Fragen, gemeinsam mit Oel, mehrere Arbeiten [39] , in denen auch der Begriff des "Billiterpotentials" eingeführt und durch folgendes Experiment definiert wurde:

Zwei Metallstücke aus gleichem Material, mit sehr verschiedenen großer Oberfläche, sind über einen möglichst kleinen Widerstand R leitend verbunden. Das größere Metallstück befindet sich in einer Lösung, in der entweder Ionen des gegebenen Metalles, oder die Komponenten eines Redoxsystems vorhanden sind, so daß zwischen dem Metall und der Lösung eine Durchtrittsreaktion stattfinden kann. Dieses Zwei-Phasen-System soll eine reversible Elektrode bilden, deren Potential^{*)} durch die Konzentration der Reaktionspartner (potentialbestimmende Stoffe) variiert werden kann. Beim Eintauchen des kleineren, trockenen Metallstückes in die genannte Lösung, beobachtet man im allgemeinen über dem Widerstand R einen Stromstoß. Variiert man das reversible Potential, so kehrt sich bei einem bestimmten Wert das Vorzeichen des Stromstoßes beim Tauch-Versuch um. Diesen Potentialwert nennt man "Billiterpotential".

*) Die Spannung einer Elektrode gegen eine stromlose, reversible "Bezugs-Elektrode" wie die Normal-Wasserstoff-Elektrode, wird hier, wie in der Elektrochemie üblich, kurz Potential genannt.

Oel und Strehlow geben an, daß das "Billiterpotential" unabhängig von der Art der Durchtrittsreaktion (Metall-Ionen- oder Redox-Elektrode), vom Metall (Quecksilber, Silber, Platin, Gold, Kupfer und Wismut) und von anderen Lösungsbestandteilen (z.B. kapillaraktiven Stoffen) bei 0,475 V gegen die Normalwasserstoff-Elektrode liege.

Sie interpretierten den im "Tauch-Versuch" und den von Billiter und anderen Autoren gefundenen Umkehrpunkt als Potential des Ladungsnullpunktes an reversiblen Elektroden und stellten das "Billiterpotential" dem "Lippmannpotential" gegenüber, das zum Ladungsnullpunkt an der Phasengrenze Metall/Lösung ohne Durchtrittsreaktion gehören soll. Das in der Literatur einfach Ladungsnullpunkt genannte "Lippmannpotential", ist abhängig vom Metall und der Zusammensetzung der Lösung, insbesondere von kapillaraktiven Stoffen.

Gegen die Unterscheidung zweier Ladungsnullpunkte nimmt wiederum Frumkin [10] Stellung. Er erklärte: "... uns erscheint diese Gegenüberstellung theoretisch so wie experimentell unbegründet".

Eine lebhafte Diskussion zwischen beiden Autoren [11] endete mit der Feststellung, daß die Klärung der Frage des "Billiterpotentials" nur durch ~~ein~~ weiteres, experimentelles Material möglich sei.

Zweifel an der Deutung des "Billiterpotentials" als Ladungsnullpunkt äußerte auch Lange[11] . Er wies, wie auch schon Frumkin, auf den eventuellen Einfluß von Oxidschichten auf den Metallen hin. Auch Erschler übernimmt in seiner umfangreichen Arbeit "Probleme des absoluten Potentials und Nullpunkt der Metalle"[12] den Standpunkt Frumkins. In ihrem Übersichtsartikel [13] ("The Structure of the Electrical Double Layer at the Metal Solution Interface") äußern Devanathan und Tilak die Vermutung, daß das "Billiterpotential" mit einer an allen Metallen auftretenden Redox-Reaktion, in der Sauerstoff eine Rolle spielt, zu erklären sein müsse.

Vetter dagegen übernimmt in seinem Standardwerk "Elektrochemische Kinetik"[14] im wesentlichen den Standpunkt Strehlows.

Über Experimente zur Klärung der Frage des "Billiterpotentials" ist seit den Versuchen von Strehlow in der Literatur nicht mehr berichtet worden.

Aus dem dargelegten Überblick zum Problem des "Billiterpotentials" ergeben sich besonders folgende Fragen:

Inwieweit stützen die verschiedenartigen, aus der Literatur bekannten experimentellen Untersuchungen die Hypothese des "Billiterpotentials" als Potential des Ladungsnullpunktes reversibler Elektroden?

Darf der Tauch-Versuch als einfacher Aufladevorgang

der kleinen eingetauchten Elektrode durch die große Elektrode gedeutet werden, oder spielen andere physikalische Erscheinungen eine Rolle, insbesondere Elektrodenreaktionen, bei denen am Metall adsorbierter oder in Lösung vorhandener Sauerstoff beteiligt ist?

Wie wirkt sich die Größe des Außenwiderstandes auf die Versuchsergebnisse aus?

In der vorliegenden Arbeit wird zu diesen Fragen Stellung genommen. Hierzu ist eine kritische Übersicht über das vorhandene experimentelle Material erforderlich. Die eigenen Messungen gehen über die bisherigen vor allem insofern hinaus, als der Zeitverlauf des Stromes während und nach dem Tauchen verfolgt wurde.

II Kritische Durchsicht der Experimente zum "Billiterpotential"

Das "Billiterpotential sollte nicht nur unter Berücksichtigung der Experimente Billiters (zusammengefaßt in [1,2]) und anderer Autoren, die an reversiblen Elektroden einen "Ladungsnullpunkt" bei 0,47 V fanden, diskutiert werden. Denn bei der Wiederholung der genannten Experimente durch andere Autoren wurden häufig andere Resultate erhalten. Die folgende Gegenüberstellung der experimentellen Ergebnisse umfaßt daher auch diese Arbeiten. Sie beschränkt sich aber trotz der noch zweifelhaften Unterscheidung zwischen "Billiter"- und "Lippmannpotential" auf reversible Elektroden. Arbeiten, in denen mit ähnlichen Methoden, aber an polarisierbaren Elektroden, "Ladungsnullpunkte" bestimmt wurden, werden nur erwähnt. Zusammenfassende Darstellungen hierzu findet man bei Palmaer [15], Frumkin [4], Grahame [16], Erschler [12], Vetter [14], Devanathan [13] und Delahay [17].

Die einzelnen Arbeiten werden im folgenden nach Gruppen zusammengefaßt. Zu jeder Arbeit werden der Reihe nach genannt: Das Metall, die Lösungszusammensetzung, das Potential ϵ_0 , bei dem die Meßgröße ihr Vorzeichen umkehrt, das Literaturzitat, sowie bei Bedarf Bemerkungen zum Umkehrpunkt. Vor jeder Gruppe von Arbeiten wird die gemeinsame Meßmethode kurz erläutert. Im Anschluß an die Meßergebnisse werden diese, soweit erforderlich, kommentiert.

1. Veränderung von Oberflächen

1.1 Direkte Methoden

Eine Hg-Oberfläche wird durch Verschieben in einem Glasgefäß vergrößert. Sie ist über ein Galvanometer oder Fluxmeter mit der Gegen-Elektrode verbunden. Meßgröße ist der Strom, bzw. die Ladung, die während der Oberflächenvergrößerung über das Meßinstrument fließt.

Hg/KCN	-0,47 ÷ -0,32 V, [18]	$q > 0$ für $\epsilon < \epsilon_0$
$\left. \begin{array}{l} \text{Hg}_2\text{Cl}_2, 1n \text{ KCl} \\ \text{HgNO}_3, \text{KNO}_3 \end{array} \right\}$	+0,33 ÷ +0,51 V, [19]	Umkehr bei Wechsel von Cl^- ($q < 0$) und NO_3^- ($q > 0$)
Hg/gleiche Systeme	[20]	kein Umkehrpunkt
Hg/HgNO ₃ , Triäthanolamin, 0,1n KNO ₃	+0,48 V, [21]	

Eine tropfende Quecksilber-Elektrode ist bei den Messungen von Billiter über einen "geeignet" gewählten Widerstand mit einem Quecksilberteich verbunden. Als Meßgröße dient die Spannung U zwischen einer Sonde in der Nähe der Tropf-Elektrode und dieser selbst. Billiter glaubt, mit Hilfe von U die Konzentrationsveränderung der Quecksilberionen zu verfolgen. Sie wird null, wenn zum Aufbau der Doppelschicht die Durchtrittsreaktion nicht abläuft. Bei Frumkin [22] und Palmaer [15] ist die Meßgröße der Strom bzw. die Spannung zwischen einer tropfenden und einer ruhenden Elektrode. Palmaer [15] steigert außerdem die Tropfgeschwindigkeit durch Verwendung einer Düse.

Hg/Hg ₂ Cl ₂ , KCl	+0,42 ÷ +0,48 V [18]
HgNO ₃ , KNO ₃	
Unstetige Umkehr bei Übergang von Cl^- ($q < 0$) und NO_3^- ($q > 0$).	
Hg-33% Tl	
/Tl ₂ SO ₄ , 1n Na ₂ SO ₄ 0,01n H ₂ SO ₄	-0,62 V [22]
" " 0,01n KOH	" "

Hg-4,8% Cd

/CdSO ₄ , 1n Na ₂ SO ₄ .	-0,40 V [22]
" 1n KCl	-0,46 V "
" 1n KBr	-0,54 V "
" 1n KJ	-0,65 V "

Hg/Hg₂(CN)₂, 0,1n KCl, 0,01n KCN, 0,0008n KOH -0,239 V [15]Hg₂Cl₂, 0,1n KCl, 0,1 ÷ 0,001n HAc, Durch-
leiten von H₂S -0,239 V [15]

Palmaer sowie Frumkin spülten im Gegensatz zu Billiter die Lösungen mit H₂, da sie festgestellt hatten, daß die Anwesenheit von O₂ die Meßergebnisse verändert, besonders bei kleinen Konzentrationen der potentialbestimmenden Ionen. Bei Frumkin war die Konzentration an Cd⁺⁺ ≥ 10⁻⁴ n an Tl⁺ ≥ 10⁻⁵ n. An einer stromlosen, tropfenden Elektrode liegt ständiges Gleichgewicht nur im "Ladungsnullpunkt" vor, wenn man zugleich von Störreaktionen, z.B. O₂-Reduktion, absehen kann. Der Umkehrpunkt kann also nur dann als "Ladungsnullpunkt" betrachtet werden, wenn die Konzentration der Restgase usw. genügend klein, die der potentialbestimmenden Ionen genügend groß, und die Tropfenfolge langsam genug sind. In dieser Hinsicht sind die Messungen Frumkins am zuverlässigsten, da sie unter Ausschluß von O₂ und bei der relativ geringen Tropfgeschwindigkeit von 6 mm³/s durchgeführt wurden. Für neuere Arbeiten an Quecksilber und Amalgamen, allerdings im Hinblick auf den "Ladungsnullpunkt" an polarisierbaren Elektroden, sei auf die Arbeiten von Buttler u.a. z.B. [23] und [24], und auf die Arbeit von Woon Paik u.a. [25] hingewiesen.

Die Oberfläche einer festen Draht-Elektrode kann durch Reken in der Lösung vergrößert werden. Zwei gleichartige, über ein Galvanometer verbundene Drähte werden auf gleiches Potential gebracht, und sobald der Strom null geworden ist wird einer der Drähte gereckt. Die Ladung der Elektrode wird aus dem dann austretenden Strom entnommen.

Ag / keine Angaben, wahr-	+0,4 ÷ 0,5 V,	sehr
scheinlich mit poten-		unsichere
Pt / tialbestimmenden Ionen		Ergebnisse

Billiter [2,19] erwähnt außerdem für Fe, Cu, Zn einen Umkehrpunkt im angegebenen Bereich. Weitere Umkehrpunkte, allerdings mit "falscher" ($q > 0$ für $\epsilon_{\text{rev}} < \epsilon_0$) Ladung findet er beim Einsetzen der H_2 - und der O_2 -Entwicklung.

1.2 Schabmethode

Bei der Schabmethode wird der Strom [20,26] über einen Außenwiderstand R oder die Spannung [27,28] bei $R \rightarrow \infty$ zwischen einer geschabten und einer nicht geschabten Elektrode gemessen. Zum Schaben wird an eine rotierende Elektrode eine Hartgummi- [20,27], Diamant- [26,28] oder Achat-Schneide [20] angedrückt. Um reproduzierbare Schabdrucke zu erhalten, ersetzte Bennewitz [26] später die rotierende Elektrode durch einen auf einen Isolator aufgeklebten Silberdraht.

Ag / AgNO_3	+0,475 bzw. +0,485V [20]
AgNO_3 , NH_3 oder Ag_2CO_3 oder AgCl	
oder Ag-Cyanid-Komplexionen	+0,475 V [20]

CN^- vermindert die Reproduzierbarkeit. Verunreinigungen (nicht jedoch z.B. Alkohol, Brucin und Strychnin) ändern ϵ_0 um bis zu 0,1 V.

Au / AuCl_3	kein Umkehrpunkt [20]
Pb / (keine Angaben)	" " "
Cu / " "	+0,465 V [20]
Ag / AgNO_3 , (ca. 20°C)	+0,605 V [26]
" , (60°C)	+0,544 V "
" , 0,01n KNO_3	+0,605 V "
" , 0,15n NH_3	+0,36 V "
" , KCN	+0,73 V "
" , H_2SO_4 oder KOH	+0,35 V "
Ag / AgJ, 0,005n NH_4NO_3	+0,16 V [27]
Ag / AgJ	+0,475 V [28]

Lange [27] und Nagel [28] glauben, daß die Doppelschicht beim Schaben vollständig entfernt wird. Bennewitz [20,26] dagegen nimmt an, um das richtige Vorzeichen des Stromes zu erhalten, daß nur der lösungsseitige Teil der Doppelschicht

beseitigt wird. Die Reproduzierbarkeit hängt von den Schabbedingungen ab. Bei Au und Pb konnte kein Umkehrpunkt gefunden werden, bei Cu nur, wenn nach einer Schabmethode analog dem in 1.3 beschriebenen modifizierten Tauchversuch vorgegangen wurde; diese führte an Ag zu +0,485 V. In seiner späteren Arbeit [26] fand Bennewitz eine starke Abhängigkeit von ϵ_0 von der Zusammensetzung der Lösung. An polarisierbaren Elektroden wurde in neuerer Zeit die Schabmethode auch zur Bestimmung des Ladungsnullpunkts angewendet (vergl. Tab. 1).

1.3 Tauchmethoden

Ein Silber-Blech wird in eine Lösung getaucht, die Ag^+ -Ionen enthält. Bei der Adsorption verändert sich die Ag^+ -Konzentration, so daß eine Spannung gegen eine Ag-Elektrode in der ursprünglichen Lösung entsteht, die gemessen wird.

Statt dessen wurde auch das Zeitintegral des Stromes bestimmt, der nach dem Eintauchen der einen von zwei gleich großen Elektroden über ein Galvanometer mit kleinem Innenwiderstand (6 Ohm) zwischen den beiden Elektroden fließt.

Ag / 0,01 $\div$ 10^{-6} n AgNO_3 , 1n KNO_3 +0,51 V [29]

Ag / $2 \cdot 10^{-5} \div 10^{-13}$ n Ag^+ , 0,1n KNO_3 +0,05 V [30]

Obwohl die Messungen Proskurnins [29] unter möglichst vollständigem Ausschluß von Sauerstoff (Ausglühen der Elektrode in H_2 bei 400°C, Entgasen der Lösung) vorgenommen wurden, konnte Veselowski [30] feststellen, daß der Ladungsnullpunkt bei 0,51 V durch Oxidschichten auf dem Silber bedingt ist. Er glühte die Elektroden bei 500°C entweder in H_2 , oder um auch den Einfluß von H_2 zu vermeiden, ausschließlich im Hochvakuum drei Stunden lang aus. Er zeigte auch, daß Silber-Elektroden in Lösungen mit Konzentrationen $c_{\text{Ag}^+} \leq 10^{-5}$ n immer ein Potential annehmen, das einer Konzentration von 10^{-5} n entspricht. In der Lösung vorhandener Sauerstoff stellt ein Potential von ca. 0,5 V ein.

In den Tauchversuchen von Patrick [6] und von Strehlow [8,21] wird ein trockenes Metallstück schnell in eine Lösung getaucht, in der sich eine reversible Gegen-Elektrode aus

gleichem Metall befindet. Der über einen Widerstand R zwischen Tauch- und Gegen-Elektrode fließende Strom wird registriert. Bei Patrick ist $R \geq 2 \text{ MOhm}$, bei Strehlow dagegen möglichst (Widerstand eines Fluxmeters von ca. 110 Ohm) klein. Meistens wurde nur das Vorzeichen des Stromes festgestellt.

Insbesondere bei Bi und Cu wurde die über R geflossene Ladung quantitativ bestimmt. Hier wurde in einem modifizierten Tauchversuch die Ladung q des Metalls bei einem bestimmten, reversiblen Potential gemessen. Anschließend wurde von einem Meßkondensator der Ladung Q und der Spannung $U_C = Q/C_M$ die eingetauchte Tauch-Elektrode mit der Ladung $-q$ so schnell entladen, daß keine Durchtrittsreaktion stattfindet. Aus der Kondensatorspannung U'_C unmittelbar nach dieser Entladung ergibt sich für ϵ_o die Beziehung

$$\epsilon_{\text{rev}} - \epsilon_o = (Q - q)C_M = U'_C \cdot (1 - q/Q) \quad (1)$$

Hiernach würde ϵ_o auch dann bestimmt werden können, wenn es nicht direkt zugänglich ist.

Ag / AgJ, KNO_3	+0,45 ÷ 0,47 V	[6]
AgCl, 1n KCl	"	"
0,1n AgNO_3 , NH_4OH (Ag_2O)	"	"
AgJO_3 , KJO_3	"	"
Hg / HgBr, KBr oder Hg_2Cl_2 , KCl oder HgJ, KJ	-0,04 V	"
Au / $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$, H_2SO_4	+0,47 V	"
Chinhydron, Acetatpuffer	"	"
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 - \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, 1n KNO_3	+0,46 V	"
Pt / $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$, H_2SO_4	+0,47 V	"
Cu / $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	kein Umkehrpunkt	"
Hg / HgNO_3 , Triäthanolamin oder Thioharnstoff als Komplexbildner	+0,47 V	[8,21]
Ag / AgNO_3	"	[8]
Pt / Chinhydron, 0,1n Acetatpuffer	"	"
Au / " " "	"	"

passives Fe / Chinhydron, 0,1n Acetatpuffer	+0,4 ÷ 0,5 V	[8]
Graphit / " " " " "	"	"
Bi / ca. 0,1n Bi(NO ₃) ₂ , schwach sauer	+0,46 V	"
Cu / ca. 1n Cu(NO ₃) ₂	"	"

Patrick [6] fand für $\epsilon_{\text{rev}} \approx 0,47$ V auf Zn, Tl, Co, Sn, Cd und Pb stets negative Ladungen, für Ni und Cu jedoch positive. Allerdings konnten die angegebenen Meßergebnisse nur bei sehr speziellen Vorbehandlungen erzielt werden (Ausheizen bei Rotglut, Abreiben mit weichem Lappen (!) bei Au, Ausglühen in einer reduzierenden Flamme bei Ag usw.). Häufig traten lang andauernde ($\approx 0,5$ h) Asymmetriepotentiale auf.

Bei der Auswertung benutzt Strehlow [8] einen adjustierbaren Zeitparameter T. Es wird nämlich versucht, den Störstrom, der das Asymmetriepotential verursacht dadurch zu kompensieren, daß das Fluxmeter im Außenkreis nach einer hinreichend langen Zeit T (≈ 1 sec) für die gleiche Zeit T umgepolt wird. Dies setzt jedoch voraus, daß nach Ablauf von T nur noch der Störstrom fließt und dieser während 2T konstant ist, was wohl kaum allgemein zutrifft.

Auch an polarisierbaren Elektroden wurde in neuerer Zeit die Tauchmethode zur Bestimmung des Ladungsnullpunktes herangezogen (vergl. Tabelle 1).

2. Messung der Zwischenflächenspannung

Bei der Tropfengewichtsmethode bestimmt man das Gewicht der aus einer Kapillare in eine Lösung mit vorgegebenen potentialbestimmenden Ionen austretenden Hg-Tropfen. Es ist proportional zur Zwischenflächenspannung, die bei einem bestimmten Potential ein Maximum durchläuft, das im folgenden angegeben wird.

Hg / HgNO ₃ , KNO ₃ , HNO ₃ (sehr verdünnt)	+0,475 V	[31]
$1,5 \cdot 10^{-4} \div 3 \cdot 10^{-6}$ n HgNO ₃ (> 0,58 V)		
$4 \cdot 10^{-3} \div 6 \cdot 10^{-6}$ n KOH (< 0,58V), 0,1n KNO ₃	-0,20 V	[32]

Hg / HgNO ₃ , HNO ₃ (Spur)	+0,5	V	[33]
" " 0,01n KNO ₃	—		[33]
" Triäthanolamin (Tropfzeit > 10 s)	+0,48	V	[21]
" " (Tropfzeit < 10 s)	—		[21]

Damit die Tropf-Elektrode das vorgegebene Potential tatsächlich annimmt, muß sie mit der ruhenden kurzgeschlossen werden [32]. Dies war bei den ersten Versuchen von Bennewitz [31] nicht der Fall. Als er seine Versuche mit kurzgeschlossenen Elektroden wiederholte [33], konnte er ein Maximum nur in fremdelektrolytfreien Lösungen finden. Die Lösungen waren nicht entlüftet. Es erscheint äußerst zweifelhaft, ob bei 0,47 V eine reversible Elektrode vorliegt, da dann die Quecksilberionenkonzentration $< 10^{-10}$ n sein müßte. Die Versuche von Erdey-Cruz u.a. [34] haben gezeigt, daß das Potential der Quecksilber-Elektrode nur für Konzentrationen $\geq 10^{-5}$ n von den Quecksilberionen bestimmt wird. In diesem Fall fanden sie in Übereinstimmung mit Frumkin [32], daß die durch Polarisierung oder durch Einstellung des reversiblen Potentials gewonnenen Elektrokapillarkurven an Hg (und zahlreichen Amalgamen) identisch sind. Mit Hilfe einer Tensiometerwaage wurde die Zwischenflächenspannung an ruhendem Hg als Funktion des Potentials gemessen [21].

Hg / 0,001n HgNO ₃ , Triäthanolamin	+0,4	V	[21]
Chinhydron, Acetatpuffer	flaches Maximum		
	bei +0,43 V	"	
K ₄ Fe(CN) ₆ - K ₃ Fe(CN) ₆	—		"

Es fällt auf, daß ein Maximum in der Elektrokapillarkurve in der Nähe von 0,4 V nur in Lösungen auftritt, die oberflächenaktive Stoffe enthalten.

Indirekte Methoden zur Bestimmung der Zwischenflächenspannung an festen Elektroden (Messung des Randwinkels von Gasblasen oder Öltröpfchen [35] bis [39], der Reißfestigkeit und Dehngeschwindigkeit von Drähten [40], der Reibung an Grenzflächen [41, 42, 43], der Oberflächenschwingungen [44]) wurden bisher nur an nicht polarisierbaren Elektroden angewendet.

3. Elektrokinetische Messungen

Die elektrokinetischen Messungen sprechen auf das sogenannte "elektrokinetische Potential" ξ [45] an. Es ist die Potentialdifferenz in demjenigen Teil der lösungsseitigen Doppelschicht, der bei einer Relativbewegung von Lösung und Metall abgestreift wird. ξ ist null, wenn diese Schicht keine Raumladung enthält. Ist der Potentialsprung in der gesamten Doppelschicht (wie an reversiblen Elektroden) vorgegeben, so ist ξ die Differenz des gesamten vorgegebenen Potentialsprungs und desjenigen Potentialsprungs, der durch spezifisch adsorbierte Ionen, Moleküle und Oberflächenverbindungen (Chemisorption) verursacht ist. Nur bei Abwesenheit solcher Dipolschichten im nicht abstreifbaren Anteil der Doppelschicht ist die Bedingung $\xi = 0$ ein Kriterium für den Ladungsnullpunkt.

Bei den Elektrometermethoden nach Billiter [46,47], nach Goodwin [48], nach Garrison [49] und nach Balaschova [50] hängt eine kleine Metallkugel oder eine Metallnadel in einer Lösung, die potentialbestimmende Ionen enthält. Ein Strom, der durch die Lösung geschickt wird, erzeugt in der Nähe des Metallteilchens ein Feld. Es wird angenommen, daß dieses keine Kraft auf das Metall ausübt, wenn dessen Ladung null ist.

Ag / Ag ⁺ -Lösungen	+0,46 V [46]
Ag / AgNO ₃ , KCN	kein Umkehrpunkt [48]
Ag / AgNO ₃	+0,40 ÷ 0,53 V [49]
Pt / FeSO ₄ - Fe ₂ SO ₄ 3	+0,43 ÷ 0,46 V [47]
Formaldehyd (wechselnde Mengen)	+0,46 V "
Alkohol " "	+0,48 ÷ 0,83 V "
H ₂ O ₂ (pH variabel)	+0,43 ÷ 0,48 V "
Pt / gleiche Lösungen	kein Umkehrpunkt [48]
Pt / 2 · 10 ⁻⁵ n HCl	+0,15 ÷ 0,18 V [50]
" , H ₂ SO ₄ p.a.	+0,30 V "
nach Oxidschichtbildung	+0,62 V "

Pt / $2 \cdot 10^{-5} \text{ n HCl, H}_2\text{SO}_4$ nachgereinigt	+0,15 V [50]
" nach Oxidschicht- bildung	+0,5 V "
" NaOH	kein Umkehrpunkt "
Hg / HgNO_3	+0,41 $\div$ 0,53 V [47]
Hg_2SO_4 , H_2SO_4 oder KOH	+0,38 $\div$ 0,46 V "
Hg / gleiche Lösung	+0,36 V [48]

In einer weiteren Methode wurde die Wanderungsrichtung von kolloidalen Metallen unter Wirkung eines Feldes untersucht.

Billiter [46,47] fand für Pt, Ag, Hg, Au und Pd in verschiedenen Lösungen, die wie oben in den wenigsten Fällen potentialbestimmende Ionen, aber zur Verhinderung der Koagulation Gelatine oder Harnstoff enthielten, einen Umkehrpunkt zwischen 0,4 und 0,5 V. Diese Ergebnisse konnten jedoch von anderen Autoren nicht bestätigt werden. [51].

Schließlich wurde eine Metallspirale oder Metallpulver in einer Lösung zwischen zwei aus gleichem Metall bestehenden reversiblen Elektroden fallen gelassen. Diese sind mit einem Galvanometer verbunden. Der durch dieses beim Fallen fließende Strom wird als Funktion des Potentials gemessen.

Billiter [47] fand für Ag, Pt, Hg, Cu und passiviertes Fe in verschiedenen Lösungen einen Umkehrpunkt zwischen 0,4 und 0,5 V. Für Silber wurden seine Versuche von Freundlich [52] wiederholt. Er stellte fest, daß das Potential der Stromumkehr durch Fremdionenzusatz in weiten Grenzen verschoben werden kann.

Es sei hingewiesen auf die schlechte Reproduzierbarkeit, die widersprüchlichen Ergebnisse verschiedener Autoren, die mangelhafte Eignung vieler der Lösungen zur Einstellung eines Gleichgewichts, und die durch den Strom bedingte Polarisation, die ebenfalls eine Abweichung vom Gleichgewicht bedeutet. Der anfangs erwähnte Einfluß von Chemisorptionschichten und der spezifischen Adsorption von Ionen und

neutralen Molekülen, besonders organischer Stoffe (Gelatine, Harnstoff), auf das "elektrokinetische Potential" ist im Licht der modernen Theorie der Doppelschicht an Edelmetallen im Potentialbereich zwischen Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung ("Doppelschichtgebiet") verständlich (vergleiche VI,1). Balaschova und Frumkin [50] deuteten die Ergebnisse an Pt und Freundlich [52] an Ag mit solchen Oberflächenreaktionen.

Tabelle 1: Ladungsnullpunkte an polarisierbaren Elektroden E_N (Lippmann-potentiale) bezogen auf die Normal-Wasserstoff-Elektrode

	E_N/V	Lösung	Methode	Lit.
Hg	-0,19	0,01n NaF		
Pt	+0,11	1n Na ₂ SO ₄ , 0,1n H ₂ SO ₄	A	[12]
	+0,27	" " " "	RW	"
	0,4...1,0	" " " "	A	"
	+0,18	0,005n Cs ₂ SO ₄ , pH = 2,7	A	[89]
	+0,3	0,1n H ₂ SO ₄	R	[90]
	-0,18	0,1n K ₂ SO ₄ KF	S	[91]
	-0,16	0,1n K ₂ SO ₄	S	"
	-0,41	0,1n K ₂ SO ₄ , pH = 12	S	"
Au	+0,3	NaClO ₄ , 0,001n HClO ₄	R	[92]
	-0,06	0,1n KF	S	[91]
	-0,11	0,1n KCl	S	"
	-0,18	0,1n KClO ₄	S	"
	-0,47	0,1n KJ	S	"
Ag	-0,05	0,1 n KNO ₃	A	[12]
	-0,82	0,1 n KCl	S	[91]
	-0,7	0,01 n Na ₂ SO ₄ , polykristallin	K	[93]
	-0,65	" " " oder 0,01n KOH, Einkrist.	K	[94]
Cu	+0,05	0,1 n NaOH	R	[95]
	+0,07	0,01 n KCl	T	[96]
	-0,5	0,1 n KF	S	[91]
	-0,6	0,1 n KCl	S	"
	-0,36	0,1 n KCl, pH = 2,3	S	"
	-0,7	0,1 n KJ	S	"
Bi	-0,4	0,1 bis 0,001n KCl, H ₂ SO ₄	K	[97]
	-0,36			[98,99]

A = Adsorption, RW = Randwinkel, R = Reibung, S = Schaben, K = Kapazitätsminimum, T = Tauchen

III Theoretische Diskussion des Tauch-Versuches

In der Literatur^[9,11] wurde der Tauch-Versuch nur unter vereinfachenden Annahmen diskutiert, insbesondere wurden die auf der trockenen Tauch-Elektrode vorhandenen Adsorptionsschichten nicht berücksichtigt. Deshalb soll hier zuerst ein "idealisiertes" Modell diskutiert werden. Anschließend werden die Vorgänge an den beim Tauch-Versuch verschwindenden Phasengrenzen Lösung/Gas und Metall/Gas und an der nach Benetzen entstehenden Grenze Metall/Lösung genauer in Betracht gezogen.

1. Der "idealisierte" Tauch-Versuch

1.1 Beschreibung und Voraussetzungen

Das Prinzip des Tauch-Versuchs ist folgendes: Zwei Stücke aus dem gleichen Metall, von denen die Oberfläche A des einen - der Gegen-Elektrode - groß gegen die Oberfläche A' des anderen - der Tauch-Elektrode - ist, sind über einen Widerstand R leitend verbunden. Die Gegen-Elektrode bildet mit einer geeigneten Lösung eine reversible Elektrode. Die trockene Tauch-Elektrode wird schnell in die Lösung eingetaucht ($t = 0$). Die über R fließende Ladung wird registriert.

Das Ziel dieser Messung ist, die Ladung zu bestimmen, die sich nach dem Tauch-Versuch, wenn auch an der Tauch-Elektrode das reversible Potential eingestellt ist, auf der Metallseite der Doppelschicht befindet. Durch Tauch-Versuche bei verschiedenen Konzentrationen der potentialbestimmenden Ionen soll diese Ladung in Abhängigkeit vom Potential bestimmt werden.

Voraussetzungen hierzu sind:

- a) An der Tauch-Elektrode findet bis zum Abschluß des Aufbaus der Doppelschicht kein Ladungsdurchtritt durch die Phasengrenze statt.
- b) An der Gegen-Elektrode tritt keine Überspannung auf.
- c) Die im Außenkreis gemessene Ladung wird ausschließlich für den Aufbau der Doppelschicht verbraucht.

An einer Phasengrenze ist ein Durchtritt geladener Teilchen praktisch unmöglich, wenn der Durchtrittswiderstand groß gegen den Außenwiderstand ist. Allerdings hat im Tauch-Versuch der zeitabhängige, hier auf die Oberflächeneinheit bezogene Durchtrittswiderstand $R'_D(t)$ nur formale Natur, da er nur für Elektroden mit fertig ausgebildeter Doppelschicht eingeführt wurde. Die Voraussetzung a nimmt hiermit die Form an:

$$R'_D(t)/A' \gg R \quad (2)$$

Voraussetzung b ist erforderlich, weil die über R auftretende Spannung $U(t)$ nur durch die Abweichung des Potentialsprunges an der Phasengrenze Tauch-Elektrode/Lösung von seinem Gleichgewichtswert (vergl. III 1,2) verursacht sein soll. Der Ladestrom I bedingt an der Gegen-Elektrode eine Überspannung (IR_D/A) , die also klein sein muß gegen $I \cdot R$, also

$$R_D/A \ll R \quad (3)$$

Ob die Bedingungen (2) und (3) bei einem Tauch-Versuch mit einem bestimmten, vorgegebenen Potential erfüllt sind, ist nicht einfach festzustellen, da $R'_D(t)$ unbekannt ist. Zur weiteren Diskussion wird angenommen, daß $R'_D(t) = R'_D(t \rightarrow \infty) = R_D$ ist. Mit dieser Annahme bleibt allerdings eine entscheidende Frage offen (vergl. III,2). Es ist wahrscheinlich, daß

Redoxreaktionen, die ja an Oberflächen ablaufen, von deren Struktur stark beeinflusst werden [53], und an mit Sauerstoff belegten oder sehr "aktiven" Oberflächen (Vorbehandlung) auch "katalytisch" beschleunigt sein können [54].

Gleichsetzung von R'_D mit R_D bedeutet, daß die Oberflächenschichten der Tauch-Elektrode und der Lösung zeitlich konstant sind (vergl. III, 2).

Die Bedingungen (2) und (3) können nun wie folgt geschrieben werden

$$R_D/A' \gg R \quad (2a)$$

$$R_D/A' \ll R \cdot A/A' \quad (3a)$$

Sie werden optimal erfüllt, wenn

$$2 R_D/A = R \text{ und } A/A' \gg 1 \quad (4)$$

Da R_D eine Funktion des reversibel eingestellten Potentials ist (R_D fällt in dem einfachen Fall einer Metall-Ionen-Elektrode exponentiell mit ϵ_{rev} ab), müßte R für jedes Potential einzeln an R_D angepaßt werden. Die Bedingung (4) kann dadurch abgeschwächt werden, daß man sich beim Tauch-Versuch nur für das Vorzeichen der Ladung interessiert. Damit erhält man die experimentell einfacher zu verwirklichende Bedingung

$$R_D/A \ll R \quad (5)$$

Die entscheidende Frage nach der Zeitabhängigkeit des Durchtrittswiderstandes $R'_D(t)$ ist mit (5) nur scheinbar unwesentlich geworden, da man das richtige Vorzeichen der Ladung nur dann erhält, wenn das Stromzeitintegral über R mit dem der metallseitigen Ladung der Doppelschicht übereinstimmt. Unterstellt man die Richtigkeit der allerdings fraglichen (vergl. III, 2) Voraussetzung c, so ist dies der Fall, da dann

die Aufladeströme über den Außenkreis und durch die Phasengrenze gleichsinnig sind.

Die Doppelschichtkapazität C' der Tauch-Elektrode (wie R_D auf die Flächeneinheit bezogen) kann konstant und mit der Gegen-Elektrode gleichgesetzt werden, da formal eine eventuelle Zeitabhängigkeit von C' der Zeitabhängigkeit von R'_D zuge schlagen werden kann.

1.2 Bedeutung der Spannung $U(t)$ zwischen Tauch- und Gegen-Elektrode

Da die Frage nach der Bedeutung von $U(t)$ mit der Frage des Potentialsprunges zwischen zwei Phasen zusammenhängt und der Ladungsnullpunkt einer Elektrode immer wieder [vgl. 9] auch im Zusammenhang mit dem "Billiterpotential" [6] mit dem Potentialnullpunkt gleichgesetzt wird, soll darauf etwas näher eingegangen werden.

Häufig spaltet man [57, 58, 59, 56] unter anderem die freie Enthalpie eines Systems in einen chemischen und einen elektrischen Anteil auf, indem man ansetzt:

$$\tilde{G} = G(p, T, n_i) + \varphi Q \quad (6)$$

$$Q = \sum n_i e_i \quad (7)$$

n_i und e_i sind die Stoffmengen bzw. deren Ladungen, φ ist das Potential des Systems. Aus (6) definiert man das elektrochemische Potential nach

$$\tilde{\mu} = (\partial \tilde{G} / \partial n_i)_{p, T} = \mu + \varphi \cdot e_i$$

Hier bleibt die Frage, was man unter φ verstehen will. In der Elektrostatik ist φ die Potentialfunktion zur Feldstärke. Die Schwierigkeit, das Potential φ in der Elektrochemie einzu-

führen, liegt darin, daß die Feldstärke über die elektrostatische Kraft auf eine fiktive stofflose Einheitsladung definiert ist. In Phasen unterliegen die Ladungsträger aber immer auch "chemischen" Kräften. Es ist deshalb prinzipiell unmöglich, das elektrische Potential einer Phase gegen irgendeinen Aufpunkt außerhalb der Phase zu messen. Nur die Potentialdifferenz innerhalb derselben homogenen Phase ist meßbar, da sich hierbei die chemischen Kräfte auf eine Probeladung bei der Differenzbildung herausheben. Auch die Potentialdifferenz zwischen zwei verschiedenen Phasen ist nicht meßbar, da sie nichts anderes darstellt als das Potential einer Phase, bezogen auf eine andere.

Der Potentialsprung zwischen zwei Phasen wäre bestenfalls anhand von Modellen der Phasengrenzen und der Phasen abzuschätzen [7,13]. Dazu müßte man die Ladungsdichte- und Dipol-Verteilung in Raum und Zeit oder entsprechende Mittelwerte kennen; bei Leitern würde die Kenntnis der Struktur der Phasengrenzschicht ausreichen. Die Verhältnisse an diesen Grenzen sind aber so kompliziert, daß bis heute kein Modell zur Berechnung des Potentialsprunges existiert [7]. Man [55] hat auch versucht, den Potentialsprung aus Modellen des Inneren der Phasen, die eine Abschätzung der chemischen Potentiale zulassen, zu berechnen.

Wird für den Tauch-Versuch vorausgesetzt, daß sich die Potentialsprünge an den Phasengrenzen zur Spannung U addieren, und weiter, daß alle Potentialsprünge bis auf die an den Grenzen Tauch-Elektrode/Lösung und Tauch-Elektrode/Gas/Lösung zeitunabhängig sind, so ist $U(t)$ die zeitliche Änderung der

Potentialdifferenz Tauch-Elektrode/Lösung. Nimmt man weiter an, daß nach dem Tauch-Versuch sich an der Tauch-Elektrode die gleiche Potentialdifferenz wie an der Gegen-Elektrode eingestellt hat, so ist $U(t)$ die Abweichung des Potential-sprunges an der Tauch-Elektrode von dem Gleichgewichtswert.

1.3 Ersatzschaltbild

Unter den in III, 1.1 diskutierten Voraussetzungen für den Durchtrittswiderstand, die Doppelschichtkapazität und mit Rücksicht auf die in III, 1.2 festgelegte Bedeutung von $U(t)$ kann für den idealisierten Tauch-Versuch folgendes Ersatzschaltbild (vergl. [9]) abgeleitet werden:

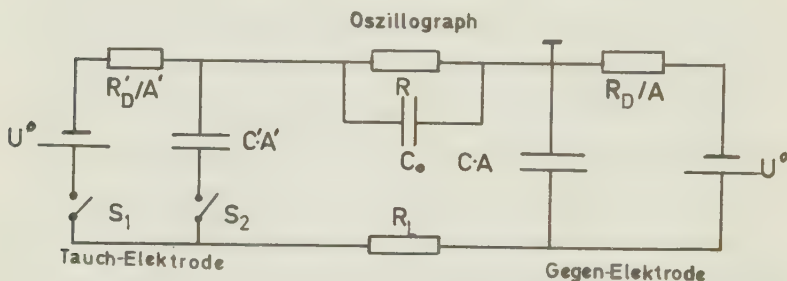


Abb. : Ersatzschaltbild des idealisierten Tauch-Versuchs

U^0 bedeutet die meßbare Abweichung des Gleichgewichts-Potentialsprungs an der Phasengrenze Metall/Lösung von dem Gleichgewichtswert, bei dem die Ladung der Doppelschicht null ist. Dem Benetzen der Tauch-Elektrode entspricht das Schließen der Schalter S_1 und S_2 . $U(t)$ wird mittels eines Oszillografen registriert. Durch Anwendung der Kirchhoff - schen Stromverzweigungsgesetze und der Methode der Laplace-Transformation [60] erhält man folgende, dem Ersatzschaltbild äquivalente Gleichung:

$$U(t) = U^0 \frac{R}{R + R_L} \left\{ \exp \left[- \left(1 + \frac{R_D (1/A + 1/A')}{R + R_L} \right) \frac{t}{\tau} \right] + \exp \left[- t / R_L C_0 \left(\frac{R_L + R}{R} \right) \right] \right\} \quad (8)$$

$$\tau = R_D C \quad (9)$$

Es bedeuten: R_L Lösungswiderstand, C_0 Eingangskapazität des Oszillografen, R Außenwiderstand, A, A' Oberfläche der Gegen- und Tauch-Elektrode, R_D flächenbezogener Polarisationswiderstand, C flächenbezogene Doppelschichtkapazität.

Sind R_L und C_0 genügend klein, ist die zweite Exponentialfunktion zu vernachlässigen, und der verbleibende Ausdruck führt zu folgenden Schlußfolgerungen für die Meßanordnung:

Wenn die zu messenden Spannungen möglichst groß sein sollen, muß wegen des Spannungsteilerfaktors in (8) der Lösungswiderstand hinreichend klein gehalten werden: $R_L \ll R$. Die Abklingkonstante der Exponentialfunktion in (8)

$$\tau^* = \tau / \left(1 + \frac{R_D (1/A + 1/A')}{R + R_L} \right) \quad (10)$$

muß groß sein gegen die Benetzungsdauer: $\tau^* \gg t_m$, damit der Ladevorgang auf der Oberfläche der Tauch-Elektrode weitgehend gleichphasig verläuft. Die durch das Elektrodensystem festgelegte Zeitkonstante τ , und damit der Polarisationswiderstand R_D der Tauch-Elektrode, darf also nicht zu klein sein. Dies kann durch niedrige Konzentration der potentialbestimmenden Ionen gewährleistet werden. Bei $C = 20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ muß demnach $R_D \gg t_m/C = 50 \text{ Ohm cm}^2$, also mindestens $0,5 \text{ kOhm cm}^2$ betragen, wenn man die Doppelschichtaufladung oszillografisch verfolgen will. Da man der $U(t)$ -Kurve nur τ^* entnehmen kann, sollte der Faktor von t/τ in (10) 1 möglichst wenig übersteigen, da sonst der Zeit-Verlauf durch äußere Parameter bestimmt wäre. Dann gilt $R_D (1/A + 1/A') \ll R + R_L$. Wählt man die Gegen-Elektrode groß gegen die Tauch-Elektrode, $A \gg A'$ und $R_L \ll R$, ergibt sich $R_D/A' \ll R$,

bei $R = 1 \text{ MOhm}$ also $R_D/A' < 100 \text{ kOhm}$. Dies führt für den zulässigen Polarisationswiderstand zu einem Intervall $100 \text{ kOhm} > R_D/A' > 0,5 \text{ kOhm cm}^2/A'$ und zu einer minimalen Oberfläche $A' \approx 0,5 \text{ mm}^2$ der Tauch-Elektrode.

2. Diskussion des Tauch-Versuchs mit Rücksicht auf die Veränderung der Phasengrenzen

2.1 Die Phasengrenze Lösung/Gas

Die aus Oberflächenspannungs-Messungen gewonnenen experimentellen Daten zur Phasengrenze Lösung/Gas führen zu der Annahme einer Oberflächengrenzschicht von einigen Angström Dicke. In ihr ist die Konzentration gelöster, "kapillar-inaktiver" Stoffe geringer als im Inneren der Lösung. "Kapillar-aktive" Stoffe dagegen sind in ihr angereichert. Modelle der Phasengrenze Lösung/Gas für wässrige Lösungen, die nur "kapillar-inaktive" Ionen enthalten, wurden von Randles [61] besprochen. Sie beruhen im wesentlichen auf einer modifizierten Debye-Hückel-Theorie und der Annahme von Bildkräften, die durch die verschiedenen Dielektrizitätskonstanten DK (80 : 1 für Wasser/Luft) verursacht sind. Aus diesen Modellen berechnet man die Dicke der Phasengrenzschicht zu

$$\delta = 6 \text{ \AA} / \sum z_i^2 \cdot c_i \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}^{-1} \quad (11)$$

Dabei ist c_i die Konzentration und z_i die Ladungszahl der Ionen. Auch "Oberflächenpotentiale" χ würden Aussagen über die Phasengrenzschicht liefern. Allerdings sind Absolutwerte prinzipiell nicht meßbar (vergl. III 1.2), sondern nur Änderungen. Deshalb wurde wiederholt versucht [7,62], einen Absolutwert, und zwar für reines Wasser, abzuschätzen. Frumkin [63] vermutet ihn zwischen 0,1 und 0,2 V. Dies würde nur eine schwache Orientierung der Wassermoleküle mit der Sauerstoffseite zur Gasphase hin bedeuten. In Lösungen kommt wegen der verschiedenen Eindringtiefe der Anionen und der Kationen in

die Phasengrenzschicht eine Ionendoppelschicht zustande. Beide Anteile der Doppelschicht beeinflussen sich überdies gegenseitig. Polare Moleküle, besonders wenn sie "kapillar-aktiv" sind, bilden eine zusätzliche Dipolschicht aus, die das "Oberflächenpotential" erheblich beeinflußt. Die Änderung beträgt z.B. bei Zugabe von Lepidin -900 mV und von Perfluordecancarbonsäure +1000 mV [63]. Die Auflösung von einfachen Elektrolyten führt dem gegenüber zu weit geringeren χ -Änderungen. Diese betragen in 1 m Lösungen [61] :

KF	KCl	KJ	NaClO ₄	KSCN	
-2	+2	+27	+48	+53	mV
	HCl	HJ	HClO ₄		HNO ₃
	+23	+61	+82		+48 mV

Ersatz eines Metallions durch das Proton erhöht χ im allgemeinen um 20, bis 30 mV.

Beim Tauch-Versuch wird die Gasphase mit $DK = 1$ durch ein Metall mit $DK \gg 1$ ersetzt, so daß mit einer entsprechenden Änderung der lösungsseitigen Phasengrenzschicht zu rechnen ist. Dies kann zu Ladungsumsätzen führen, die nicht als Ladungen der Doppelschicht zu betrachten sind [64].

Die Geschwindigkeit der Einstellung von "Oberflächenpotentialen", die ein Maß für die Geschwindigkeit des Umbaues der Phasengrenze Lösung/Gas ist, kann wie folgt abgeschätzt werden: Dipolschichten, erzeugt durch polarisierte Ionen, sollten sich innerhalb der Umlaufzeit der Elektronen, also etwa 10^{-16} s einstellen. Permanente Dipole werden eine Ausricht-

dauer haben, die ihrer Rotationsfrequenz entspricht, also in etwa 10^{-11} s [65]. Der Aufbau der Ionendipolschicht wird diffusionsbedingt sein. Ihre Aufbauzeit wird deshalb mit der Dicke der Grenzschicht (Gleichung (11)) zusammenhängen, nach $t = \delta^2 / 2D$ (D = Diffusionskonstante). Für Konzentrationen, die größer sind als 0,1 n, ergibt sich daraus eine Einstelldauer, die kleiner ist als 10^{-6} s. Im Tauch-Versuch wird also die Phasengrenze Lösung/Luft bis zum Berühren der Lösung mit dem Metall dauernd im Gleichgewicht sein.

2.2 Die Phasengrenze Metall/Gas

Selbst der Oberflächenzustand eines Metalles im Vakuum hängt stark von der Vorgeschichte ab, denn Herstellung, Reinigung, Temperaturbehandlung usw. bestimmen Rauigkeit, Oberflächenfehlstellen, Korngrenzen sowie die einkristalline oder polykristalline Oberflächenstruktur [66]. Noch verwickelter werden die Verhältnisse, wenn Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche und einer Gasphase auftreten, wie es außer bei extrem gutem Vakuum ($\leq 10^{-10}$ Torr) praktisch immer der Fall ist. Es finden dann Adsorptions- oder sogar Absorptionsvorgänge statt [67,68].

Die Absorption von H_2 , O_2 und N_2 in Pt, Au, Ag und Cu (Metalle, an denen das "Billiterpotential" gemessen wurde) kann besonders bei höherer Temperatur beträchtlich sein (vergl. Tabelle 2). Da die Gleichgewichtseinstellung sehr langsam

vor sich geht, liegt hier eine weitere Quelle für einen starken Einfluß der Vorbehandlung von Metall-Elektroden auf deren Verhalten vor; wie es in neueren Arbeiten (z.B. [53,73]) immer häufiger festgestellt wird.

Über die Diffusion von H_2 , O_2 und N_2 in Au, Pt, Ag und Cu ist nichts bekannt. Doch sind aus Daten für andere Metalle (vergl. [70,71,72,73,100]) folgende Aussagen möglich:

Die Diffusionsvorgänge sind stark von der Vorbehandlung der Metalle abhängig, wie man aus dem Befund leicht versteht, daß das Verhältnis der Diffusion im Volumen sich zu der an Korngrenzen und an der Oberfläche wie $1 : 10^4 : 10^6$ verhält. Wasserstoff hat schon bei Raumtemperatur eine beträchtliche Diffusionskonstante von etwa $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, und sie nimmt bei höheren Temperaturen um Zehnerpotenzen zu (Aktivierungsenergie 4 bis 6 kcal/mol). Die Diffusion von Sauerstoff und Stickstoff ist bei Raumtemperatur kaum möglich, sie kann jedoch bei ca. 1000°C der von Gasen in Flüssigkeiten ($D \approx 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) entsprechen. (Aktivierungsenergie etwa 30 kcal/mol). Dies hat zur Folge, daß beim Ausheizen der Metalle, z.B. der Tauch-Elektrode, ⁱⁿeine dünne Schicht unter der Oberfläche die genannten Gase eindiffundieren können. Diese zeigen dann (z.B. nach dem Tauch-Versuch) einen starken katalytischen Einfluß auf die Elektrodenreaktionen [53]. Die im Metall gelösten Gase können aber auch selbst zu einer Elektrodenreaktion führen. Die dabei auftretenden Ströme können unter der Annahme, daß sie durch die Diffusion der Gase aus dem Metall an die Phasengrenze bedingt sind, wie folgt abgeschätzt werden: Ein Gasteilchen wird in der Zeit t im Mittel

eine Strecke $\sqrt{2Dt}$ zurücklegen. Mit der Annahme, daß pro Flächeneinheit alle innerhalb dieses Bereiches vorhandenen Teilchen mit einer Elementarladung an der Elektrodenreaktion teilnehmen, ergibt sich eine Stromdichte von

$$i = \sqrt{2Dt} Fc/t \quad (12)$$

$F = 9,5 \cdot 10^4$ As, c = Konzentration des Gases im Metall. Mit $D = 10^{-7}$ cm²/s und $c = 10^{-4}$ mol/l erhält man zwischen Stromdichte und Zeit die Beziehung:

$$i^2 \cdot t = 10^{-11} \text{ A}^2 \text{s/cm}^4 \quad (13)$$

Die durch absorbierte Gase mögliche Elektrodenreaktion wird für den Tauch-Versuch dann von Bedeutung sein, wenn ihre Grenzstromdichte von der gleichen Größenordnung ist, wie die zur vorgegebenen Elektrodenreaktion gehörige Austauschstromdichte. Diese liegt zwischen 10^{-6} und 10^{-3} A/cm².

Mit Gleichung (13) ergibt sich daraus:

$$10^{-5} \text{ s} < t < 10 \text{ s}$$

Diese Abschätzung zeigt, daß bei sehr kleinen Austauschströmen und bei im Metall gelöstem H₂, die genannten Elektrodenreaktionen eine Rolle spielen werden. Bei Austauschstromdichten von 10^{-6} A/cm², wie sie am System Pt/Chinon-Hydrochinon vorkommen können [14], ist selbst bei Diffusionskoeffizienten von 10^{-9} cm²/s noch nach 100 ms eine Abweichung vom Gleichgewichtspotential des vorgegebenen Elektrodensystems nicht auszuschließen.

Bei Adsorption oder Chemisorption kann die ^{Bildungs-}Geschwindigkeit auf anfangs reinen Metalloberflächen abgeschätzt werden:

$$d\theta/dt = \bar{v} \cdot p / RT N_L / 10^{15} \text{ cm}^2 \quad (14)$$

wobei p der Gasdruck, $\bar{v}$ die mittlere Geschwindigkeit der

Gasmoleküle, N_L die Loschmidtzahl und Θ der Bedeckungsgrad ist. Die Haftwahrscheinlichkeit für ein auf die Oberfläche treffendes Molekül wurde 1 und die Zahl der freien Oberflächenplätze $10^{15}/\text{cm}^2$ gesetzt. Aus der Gleichung (14) entnimmt man, daß sich bei 10^{-6} Torr innerhalb von Sekunden eine Monoschicht ausbildet.

Die Desorption von adsorbierten Gasen ist wegen der hierzu erforderlichen Aktivierungsenergie ($E(\Theta)$) ein langsamer Vorgang. Für die Desorptionsgeschwindigkeit gilt [68]:

$$d\Theta/dt = -\nu\Theta e^{-E/RT} \quad (15)$$

wobei ν die Schwingungsfrequenz der adsorbierten Teilchen von $\approx 10^{13}/\text{s}$ ist. Für die Aktivierungsenergie kann in erster Näherung die Adsorptionswärme eingesetzt werden (Tabelle 2). Da diese mit wachsendem Bedeckungsgrad abnimmt, ist es zweckmäßig, Gleichung (15) für zwei Grenzfälle zu betrachten. Für $0,1 < \Theta < 1$ und E im Vergleich zum Exponentialglied als konstant ^{falls angesehen} werden kann, ergibt sich an Au, Pt, Ag und Cu bei $T \gtrsim 300^\circ\text{K}$, daß Wasserstoff und Stickstoff innerhalb von 1 ms bis auf einen Rest von wenigen Prozent desorbiert wird. Sauerstoff dagegen würde mit vergleichbarer Geschwindigkeit erst nahe dem Schmelzpunkt des Metalls desorbiert. Für $\Theta < 0,05$, wenn das Exponentialglied im Vergleich zu Θ selbst als konstant betrachtet werden kann, ergibt sich eine mit Θ gegen null gehende Desorptionsgeschwindigkeit.

Dies bedeutet, daß selbst bei längerem Ausglühen Gasreste auf dem Metall zurückbleiben. Diese führen zwar zu keinem merklichen elektrochemischen Umsatz, beeinflussen aber

Tabelle 2: Löslichkeit c (300°C und 800°C) [70], Diffusions-Koeffizient $D = D_0 \exp(-U/RT)$ [71, 72, 100], Adsorptionswärme E [67, 68] und Oberflächenpotential-Änderung $\Delta\chi_M$ [101] für die Adsorption von O_2 , H_2 , N_2 an Pt, Au, Ag, Cu.

	Pt	Au	Ag	Cu	
$c \text{ mMol/l } (300^{\circ}\text{C})$	-	-	5	14^+	O_2
(800°C)	-	0,6	15,5	24^+	
$D_0 \text{ cm}^2/\text{s}$	-	-	$3,66 \cdot 10^{-3}$	-	
$U \text{ kcal/Mol}$	-	-	11	-	
$E \text{ kcal/Mol}$	70	108	108	120	
$\Delta\chi_M \text{ V}$	-1,19	$-1,31 \pm 0,26$	-0,6	$-0,52 \pm 0,12$	
$c \text{ mMol/l } (300^{\circ}\text{C})$	0,07	-	0,2	0,6	H_2
(800°C)	0,52	-	1,7	1,3	
$D_0 \text{ cm}^2/\text{s}$	-	-	-	10^{-3}	
$U \text{ kcal/Mol}$	-	-	-	5,6	
$E \text{ kcal/Mol}$	28	28	28	28	
$\Delta\chi_M \text{ V}$	-0,21	-0,17	-0,41	$-0,19 \pm 0,07$	
$c \text{ mMol/l } (800^{\circ}\text{C})$	-	$< 0,1$	$< 0,1$	< 1	N_2
$D_0 \text{ cm}^2/\text{s}$	-	-	-	-	
$U \text{ kcal/Mol}$	-	-	-	-	
$E \text{ kcal/Mol}$	-	15	20	20	
$\Delta\chi_M \text{ V}$	-	-	-	0,45	

$^+$ im Gleichgewicht mit Cu_2O

Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus der Literatur.
Wenn mehr als ein Wert vorliegt ist der 50%-Fehler angegeben.

katalytisch die "Aktivität" der Oberfläche [54,74] und damit die Austauschströme von Elektrodenreaktionen und den Spannungs-Zeit-Verlauf beim Tauch-Versuch. Für diesen ergeben sich die folgenden Konsequenzen:

- a) Adsorptionsschichten auf der Tauch-Elektrode lassen sich nicht vermeiden.
- b) Im Metall gelöste Gase können zu merklichen Stromdichten Anlaß geben.
- c) Gerade bei weitgehender Beseitigung von Adsorptionsschichten ist mit mangelhafter Reproduzierbarkeit der Spannungs-Zeit-Kurven zu rechnen.
- d) Definierte Ergebnisse dürfte man dagegen an Elektroden erwarten, die vor dem Tauch-Versuch mit einer Adsorptionsschicht belegt wurden.

3. Der Begriff "ladungsfrei" für "ideal polarisierbare" und "ideal nicht polarisierbare" Elektroden.

In der zwischen homogenen Bereichen des Metalls und der Lösung liegenden Phasengrenzschicht, auch Doppelschicht genannt, hängen die intensiven Zustandsgrößen vom Ort ab. Die insgesamt elektroneutrale Doppelschicht wird häufig in einen zum Metall und einen zur Lösung gehörigen Anteil aufgeteilt. Die Lage der Grenzfläche zwischen beiden ist entscheidend für die Lage des Ladungsnullpunktes. Soll man z.B. Silber-ad-Ionen auf einer Silber-Elektrode zum Metall oder zur Lösung zählen? Zur Beantwortung solcher Fragen kann man

die Gibbs-Duhemsche Gleichung für ein Teilsystem mit den Mengen n_i der Komponenten i , die auch Ladungen tragen können, heranziehen:

$$\sum d\mu_i \cdot n_i + A \cdot d\gamma = 0 \quad (16)$$

Hier bedeuten γ die Grenzflächenspannung, A die Grenzfläche und μ_i die chemischen Potentiale, die man bei Ionen oft auch elektrochemische Potentiale nennt ^{*)}. Bei Gleichgewicht hinsichtlich des Stoffaustauschs ist μ_i auch im inhomogenen Doppelschichtgebiet ortsunabhängig.

Für das homogene Innere der Phasen ergibt sich wegen $A = 0$

$$\sum d\mu_i \cdot n_i = 0 \quad (17)$$

Man kann demnach beliebige Teile des homogenen Inneren zur Phasengrenzschicht schlagen, ohne die Gültigkeit von (17) zu verletzen. In diesem Sinne kann eine Dicke der Doppelschicht willkürlich festgesetzt werden. Außerdem kann man in (17) die Mengen n_i in den beiden Teilgebieten durch die dort vorhandenen Überschüsse gegenüber dem homogenen Inneren ersetzen. Die Definition dieser Überschüsse setzt jedoch die Festlegung einer Grenzfläche voraus. Umgekehrt kann man auch einen der Überschüsse willkürlich festlegen, z.B. gleich null setzen, und damit die Grenzfläche definieren. Sofern man die Grenzfläche nicht auf anderem Wege festlegen kann, wäre diese Willkür nur dadurch zu beheben, daß man auf eine Grenzfläche überhaupt verzichtet. Dadurch würde die Frage eines Ladungsnullpunktes allerdings gegen-

^{*)} Der Begriff des chemischen Potentials im engeren Sinne, bei dem ein elektrostatischer Energieterm $e_i \cdot \varphi$ abgezogen ist, wird hier vermieden.

standslos werden.

Zur Definition des Begriffs "ladungsfrei" kann auf eine besondere Festlegung der Grenzfläche verzichtet werden, wenn die Überführung von Bestandteilen des Metalls in die Lösung und umgekehrt durch die Phasengrenzschicht nicht möglich ist. Eine solche Elektrode nennt man "ideal polarisierbar". Für sie erhält man aus der Gleichung (16) mit der Bedingung der Elektroneutralität der Doppelschicht, die aus der Elektroneutralität der homogenen Phase folgt, die Beziehung zwischen den Änderungen der Grenzflächenspannung γ , der elektrischen Spannung U und den Mengen der Elektronen und Metall-Ionen n_e und n_{Me^+} :

$$F(n_e - n_{Me^+}) = (\partial\gamma/\partial U)_{p,T, \text{ Zusammensetzung}} \quad (18)$$

$F(n_e - n_{Me^+})$ kann als Ladung auf der Metallseite aufgefaßt werden, da wegen der vorausgesetzten "idealen Polarisierbarkeit" die Metall-Ionen und Elektronen nur zum Metall gehören können. Die Elektrode heißt ladungsfrei, wenn

$$(\partial\gamma/\partial U)_{p,T, \text{ Zusammensetzung}} = 0 \quad (19)$$

Dieser Begriff der "Ladungsfreiheit" wird für "ideal polarisierbare" Elektroden auch von Strehlow [9] verwendet und liegt üblicherweise der Bestimmung des Ladungsnullpunktes zu Grunde. Andere experimentelle Verfahren zur Bestimmung des Ladungsnullpunktes sollten mit dieser Definition in Einklang sein.

Ist an einer Elektrode der Durchtritt genau eines geladenen Teilchens bei währendendem Gleichgewicht (d.h. reversibel) vom Metall in die Lösung und umgekehrt durch die Doppel-

schicht möglich, so heißt die Elektrode "ideal nicht polarisierbar". Für solche Elektroden hat Mohilzner [75] die Gleichung (16) unter Verwendung der Elektroneutralität der Phasengrenzschicht und der Gleichgewichtsbedingungen an der Tauch- und Bezugs-Elektrode ausgewertet. Mit der Normal-Wasserstoff-Elektrode als Bezugs-Elektrode ergibt sich für eine Metallionen-Elektrode $\text{Me}/\text{H}_2\text{O}, \text{MeA}, \text{HA}$

$$-A \cdot d\gamma = \sum d\mu_i \cdot n_i + n_{A^-} \cdot d\text{HA} + n_{\text{Me}^+} \cdot d\mu_{\text{Me}} + F(n_{e^-} - n_{\text{Me}^+}) \cdot d\varepsilon_{\text{rev}}$$

wobei i die ungeladenen Stoffe bedeuten, und für eine

Redox-Elektrode $\text{Me}/\text{H}_2\text{O}, \text{HA}, \text{Ox}, \text{Red}$

$$-A \cdot d\gamma = \sum d\mu_i \cdot n_i + n_{A^-} \cdot d\mu_{\text{HA}} + n_{\text{Me}^+} \cdot (n_{\text{Ox}} - n_{\text{Red}}) \cdot d\mu_{\text{Ox}} + F(n_{e^-} - n_{\text{Me}^+}) \cdot d\varepsilon_{\text{rev}} \quad (21)$$

ε_{rev} kann durch Änderung von μ_{Me^+} oder μ_{Red} bei sonst konstanter Zusammensetzung variiert werden, woraus sich ergibt

$$-A d\gamma = F(n_{e^-} - n_{\text{Me}^+}) d\varepsilon_{\text{rev}} \quad (21a)$$

Da sich jetzt das Metallion bzw. das Elektron, z.B. in der reduzierten Komponente auch auf der Lösungsseite des Phasengrenzgebietes befinden kann, ist es nicht möglich ($n_{e^-} - n_{\text{Me}^+}$) als Überschußladung des Metalls anzusprechen und damit den Begriff "ladungsfrei" in gleicher Weise wie für eine "ideal nicht polarisierbare" Elektrode sinnvoll zu definieren.

Dieser Sachverhalt ändert sich auch nicht dadurch, daß man durch Hinzunahme [16,76] außerthermodynamischer Modelle [77,78], z. B. über die Adsorption des Lösungsmittels (Wasser), die Phasengrenzschicht auf eine Grenzfläche einengt (vergl. [17]). Denn selbst unter der Annahme, daß die Wasseradsorption vom Potential unabhängig sei, läßt sich die

Ladung nur bis auf eine Konstante bestimmen.

Strehlow versuchte den Begriff der "Ladungsfreiheit" an "ideal nicht polarisierbaren" Elektroden auch über den Tauch-Versuch festzulegen. Dabei wird die im Außenkreis fließende Ladung als die metallseitige Doppelschichtaufladung definiert. Hierbei setzt er implizit voraus, daß sich die Elektrode bis zum Abschluß der Doppelschichtaufladung wie eine "ideal polarisierbare" Elektrode, danach aber wie eine "ideal nicht polarisierbare" Elektrode verhält (vgl. III, 1.1). Diese unwahrscheinlichen Annahmen (vgl. III, 4) werden sich kaum jemals experimentell bestätigen lassen. Die "Ladungsfreiheit" bei elektrokinetischen Versuchen wird von Strehlow über den Nullpunkt des "elektrokinetischen Potentials" §[9] an der "hydrodynamisch adhärierenden Schicht" festgelegt. Weder die strenge Bedeutung dieses Begriffs, noch die von §[79] ist aber geklärt [45]. Daß der Nullpunkt des "elektrokinetischen Potentials" zur Bestimmung des Ladungsnullpunktes u.a. wegen spezifischer Adsorption von Ionen und Dipolen nicht geeignet ist, hat schon Freundlich [52] bei der Deutung der entsprechenden Versuche Billiters gezeigt.

4. Zur Deutung des Tauchversuchs

An einer "ideal nicht polarisierbaren" Elektrode ist eine Änderung des Potentialsprungs an der Phasengrenze, z.B. durch Minzufügen von kapillar-aktiven Stoffen zur Lösung unmöglich. Werden also an der Phasengrenze Dipole oder Ionen spezifisch adsorbiert, so muß eine "Kompensationsdoppelschicht" den dadurch entstehenden zusätzlichen Potentialsprung kompensieren. Diese "Kompensationsdoppelschicht" spielt eine entscheidende Rolle in der Deutung des "Billiterpotentials" von Strehlow, der das "Billiterpotential" ϵ_B definiert als das Potential, bei dem über einen sehr kleinen Außenwiderstand R beim Tauchen kein Strom fließt:

$$(1/R) \int_0^{\infty} U dt = 0 \quad (R \rightarrow 0) \quad (22)$$

Beim "Billiterpotential" bezeichnet er die Elektrode als "ladungsfrei". Er legt die Phasengrenze so, daß der metallseitige Anteil der Doppelschicht ebenso wie der lösungsseitige keine Ladung trägt. Dies bedeutet jedoch nicht, daß die Elektrode keine Ladung tragen könnte, wenn als Phasengrenze das Maximum der Aktivierungsschwelle für den Ladungsdurchtritt genommen würde. Gewisse Widersprüche in der Arbeit von Strehlow [9] ergeben sich daraus, daß er auch diese Definition der Phasengrenze verwendet, und zwar für solche Ladungen, die nicht über R fließen.

Um die ^{tulierte} positive Unabhängigkeit von ϵ_B von kapillar-aktiven Stoffen und von der Art der potentialbestimmenden Ionen usw. zu gewährleisten, ist nun die Annahme wesentlich, daß die "Kompensationsdoppelschicht" ausschließlich vom Ladungsdurchtritt durch die Doppelschicht (und nicht über den

Außenkreis) aufgebaut wird, denn sonst würde (22) ungültig sein. Dies setzt jedoch voraus, daß (im Gegensatz zur Bedingung $R \rightarrow 0$ (vergl. (22))) der Durchtrittswiderstand klein gegen den Außenwiderstand R ist. Dieser Widerspruch würde nur dann nicht bestehen, wenn in Serie zu Doppelschichtkapazität und Durchtrittswiderstand ein weiterer, hinreichend hoher Widerstand läge, der einem dem Durchtritt vor- oder nachgelagerten Prozeß zuzuordnen wäre.

Weiterhin beruht die Einführung der "Kompensationsdoppelschicht" auf der Verallgemeinerung eines Modells für die Adsorption von Wasserdipolen an Quecksilber [9]. Die Frage der Wechselwirkung von Wasserdipolen mit Quecksilberoberflächen ist heute noch nicht geklärt [78]. Dies gilt erst recht für Edelmetallelektrodenoberflächen, deren Eigenschaften wegen der auftretenden Wasserstoff- und Sauerstoffchemisorptionsschichten stark von der Vorbehandlung und vom Potential abhängen.

Aus der Hypothese, daß beim "Billiterpotential" der Potentialsprung in der Lösung zu Null kompensiert wird und die Elektrode "ladungsfrei" sein soll, unabhängig vom Metall und der Lösungszusammensetzung, zog Frumkin den die Hypothese widerlegenden Schluß, daß die Austrittsarbeiten vom Metall unabhängig sein müßten. Frumkin macht dabei aber selbst hypothetische Voraussetzungen, wie man wie folgt erkennt: Es sei ϵ das Potential einer Elektrode, unabhängig davon, ob sie polarisierbar ist oder nicht.

$\Delta\varphi_{ij}$ sei der nicht meßbare Potentialsprung zwischen zwei Phasen i und j. Dann gilt ganz allgemein

$$\epsilon = \Delta\varphi_{PtM} + \Delta\varphi_{ML} + \text{const} \quad (23)$$

Damit folgt für zwei Metalle 1 und ~~zwei~~², die an eine Lösung L_1 bzw. L_2 grenzen:

$$\epsilon_1 - \epsilon_2 = \Delta\varphi_{M_1M_2} + \Delta\varphi_{M_1L_1} + \Delta\varphi_{M_2L_2} \quad (24)$$

Da die Summe der Potentialsprünge und auch der Energieänderungen eines Elektrons entlang eines geschlossenen Weges null ist, gilt für den Weg von einer Stelle I im Vakuum unmittelbar vor der Oberfläche des Metalls 1 in das Metall 1, von dort durch die Phasengrenze nach Metall 2, von dort an eine Stelle II im Vakuum unmittelbar vor der Oberfläche des Metalls 2 und zurück an Stelle I:

$$\Delta\varphi_{M_1M_2} = (\phi_1 - \phi_2)/e + (x_{O2} - x_{O1}) \quad (25)$$

ϕ ist die Elektronen-Austrittsarbeit, x_0 das Oberflächenpotential des Metalls gegen das Vakuum. Zerlegt man den ausschließlich von Dipolen erzeugten Anteil der Potentialdifferenz zwischen Metall und Lösung in zwei Anteile, so daß der eine $\Delta\varphi_{DipM}$ ganz im Metall und der andere $\Delta\varphi_{DipL}$ ganz in der Lösung liegt - wozu die Festlegung einer Phasengrenze allerdings Voraussetzung ist - und setzt man außerdem die von der Ladung q der Doppelschicht (Kapazität C) erzeugte Potentialdifferenz mit q/C in Rechnung, so ergibt sich aus (25) die noch allgemein gültige Gleichung (26):

$$\epsilon_1 - \epsilon_2 = (\phi_2 - \phi_1)/e + (x_{O2} - x_{O1}) + (\Delta\varphi_{DipM_1} - \Delta\varphi_{DipM_2}) + (\Delta\varphi_{DipL_1} - \Delta\varphi_{DipL_2}) + (q_1/C_1 - q_2/C_2) \quad (26)$$

Frumkin [80] machte schon 1939 einige Annahmen, die implizit darauf hinauslaufen, daß

(1) beim Ladungsnullpunkt ($q_1 = q_2 = 0$), speziell an "ideal polarisierbaren Elektroden" in gleichen Lösungen ($L_1 = L_2$) der Dipolanteil $\Delta\varphi_{\text{DipL}}$ vom angrenzenden Metall unabhängig sei (vorletzte Klammer in (26) ist dann null),

(2) der Dipolanteil im Metall sich vom Oberflächenpotential χ_{OM} des Metalls bei angrenzendem Vakuum um ein Korrekturglied unterscheide, das nur von der Lösung, nicht aber vom Metall abhängt:

$$\Delta\varphi_{\text{DipM}} = \chi_{\text{OM}} + f(L) \quad (27)$$

Mit diesen Annahmen geht (26) für $q_1 = q_2 = 0$ über in

$$\epsilon_1 - \epsilon_2 = (\phi_2 - \phi_1)/e \quad (28)$$

(vergl. [12,13,81,82]). In dieser Beziehung kommen nur meßbare Größen vor; sie konnte aber bisher wegen der Unsicherheit der Austrittsarbeiten und Ladungsnullpunkte weder bestätigt noch widerlegt werden.

An "ideal nicht polarisierbaren Elektroden" ist nach Strehlow das "Billiterpotential" als Potential des Ladungsnullpunkts konstant und die Dipolschichten in der Lösung sollen zu null kompensiert sein, also

$$\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_B, \Delta\varphi_{\text{DipL}_1} = \Delta\varphi_{\text{DipL}_2}, q_1 = q_2 = 0$$

Damit wird die Gleichung (26) zu

$$(\phi_1 - \phi_2)/e = (\chi_{\text{O2}} - \Delta\varphi_{\text{DipM}_2}) - (\chi_{\text{O1}} - \Delta\varphi_{\text{DipM}_1}) \quad (29)$$

Nun sind aber die Oberflächenpotentiale im Metall an der Grenze Metall/Lösung im Fall des "Billiterpotentials" von

denen an "ideal polarisierbaren", ladungsfreien Elektroden verschieden, wie sich aus der verschiedenen Wahl der Phasengrenze ergibt. Nur wenn auch für "ideal nicht polarisierbare" Elektroden die Voraussetzung Frumkins $\Delta\varphi_{\text{DipM}} = \chi_{\text{OM}} + f(L)$ als richtig angenommen wird, könnte aus der Strehlowschen Theorie des "Billiterpotentials" die unsinnige Konsequenz der Unabhängigkeit der Elektronen-Austrittsarbeiten vom Metall hergeleitet werden.

Weiterhin wendet Frumkin [11] gegen die Deutung des "Billiterpotentials" als Ladungsnullpunkt ein, daß an "ideal nicht polarisierbaren" Elektroden bei $q = 0$ kein Maximum der Grenzflächenspannung auftreten kann, entgegen den Meßergebnissen von Oel und Strehlow [21] an der reversiblen Elektrode Quecksilber/Lösung mit Redoxsystem. Nach Gleichung (21a) aus III.3 besteht die Beziehung:

$$-A \cdot d\gamma = F(n_{e-} - n_{\text{Me}+}) d\epsilon_{\text{rev}} \quad (21a)$$

Hier bedeuten A die Grenzfläche, F die Faradaykonstante und n die Stoffmengen im Phasengrenzgebiet beliebiger Dicke.

Im Fall des eingestellten "Billiterpotentials" $\epsilon_{\text{rev}} = \epsilon_B$ ist nur derjenige Anteil der Ladung auf dem Metall $q_R = 0$, der über R geflossen ist, während der zur Kompensationsschicht gehörende Anteil, der von einer Durchtrittsreaktion erzeugt wird, $q_K \neq 0$ ist. Also für $\epsilon_{\text{rev}} = \epsilon_B$:

$$(n_{e-} - n_{\text{Me}+}) \cdot F = q_R + q_K \neq 0 \text{ und damit}$$

$$A \cdot d\gamma = F q_K \cdot d\epsilon_{\text{rev}} \neq 0 \quad (30)$$

in Übereinstimmung mit Frumkin. Gleichung (30) gilt wie (21a) allerdings nur in der Näherung, daß durch Änderung von ϵ_{rev} die chemischen Potentiale der neutralen Komponenten nicht geändert werden.

IV. Meßtechnisches

1. Meßanordnung für Versuche mit möglichst kleinem Außenwiderstand in nicht entlüfteten Lösungen.

Die Tauch-Elektrode (TE), die in die Lösung eingeschossen werden kann, besteht aus einem elektrisch ausheizbaren Metallband (ca. 23 mm lang, 3mm breit, 0,05 mm dick) aus chemisch reinem Platin oder analysenreinem Gold. Es wird von zwei Platin- oder Goldstiften gehalten, die in die Enden eines Glasrohrbügels eingeschmolzen sind (Abb.2a). Die in das Innere des Rohres hineinreichenden Enden der Metallstifte führen über isolierte Kupferdrähte zum Ausheiztransformator.

Der Glasbügel ist auf eine Metallstange gekittet. Sie kann durch eine Stahlfeder auf 0,4 bis 2,5 m/s beschleunigt werden. Mit dieser Geschwindigkeit wird die Tauch-Elektrode in die Lösung eingeschossen und anschließend durch einen Plastikpuffer prellfrei abgebremst.

Vor dem Tauchen befindet sich die Tauch-Elektrode ca. 5 cm über der Oberfläche der Lösung.

Aus der Einschubgeschwindigkeit und der Breite der Tauch-Elektrode berechnet sich eine Benetzzeit von ca. 3 ms.

Die Gegen-Elektrode (GE) ist als rinnenförmiges Blech von 100 cm^2 Oberfläche aus chemisch reinem Platin oder aus analysenreinem Gold eingehängt in ein küvettenförmiges Glasgefäß von ca. 100 ml Inhalt. Die Lösung wird so hoch eingefüllt, daß sie die Gegen-Elektrode ganz umgibt.

Die Tauch-Elektrode ist über den Widerstand R mit der Gegen-Elektrode verbunden. Die Gegen-Elektrode hat außerdem direkten Kontakt mit dem Faraday-Käfig, der die Meßanordnung abschirmt.

Der nach dem Eintauchen der Tauch-Elektrode über den Widerstand R zur Gegen-Elektrode fließende Strom wird mittels eines Oszillografen (Textronix 535A, Einschübe D und E) registriert. Der Oszillograf ist auf die Arbeitsweise "single sweep" eingestellt und wird von der Einschußvorrichtung der Tauch-Elektrode aus getriggert.

Als Triggervorrichtung wird ein Mikro-Umpolschalter verwendet, der durch die Stange der Einschußvorrichtung bei Beginn der Beschleunigung betätigt wird und dadurch ein RC-Glied umgepolt. Die an diesem sich zeitlich ändernde Spannung löst die X-Ablenkung des Oszillografen nach einer Verzögerungszeit (1 - 700 ms) aus, die so gewählt wird, daß der Zeitpunkt des Berührens der Tauch-Elektrode mit der Lösung in das erste Drittel des Oszillogramms fällt.

Die Spannung der Gegen-Elektrode gegen eine gesättigte Kalomel- oder Chinhydronelektrode als Bezugs-Elektrode (BE), wird mit einem hochohmigen Spannungsmeßgerät (Knick, 1 mV/Skalenteil) nach jedem Tauch-Versuch gemessen und als Potential ϵ_{rev} auf die Normal-Wasserstoff-Elektrode als BE umgerechnet angegeben.

Der Kontakt zwischen Versuchslösung und Bezugs-Elektrode wird für die Zeit der Spannungsmessung durch einen mit gesättigter Ammoniumnitrat-Lösung gefüllten Heber hergestellt. Das Diffusionspotential wird vernachlässigt.

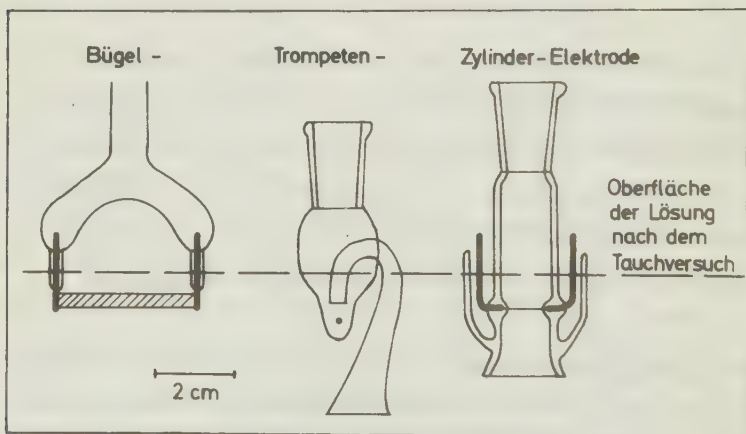


Abb. 2: Verschiedene Tauch-Elektroden. Die "Bügel-Elektrode" wurde nur in den Messungen des Abschnitts V,1 verwendet. Die "Trompeten-Elektrode" und die "Zylinder-Elektrode" konnten mittels eines Schliffs in die Zelle (Abb. 3) eingesetzt und die untere Öffnung mit einer Glas- oder Gummifolie abgeschlossen werden.

2. Meßanordnung für Versuche mit hohem Außenwiderstand in entlüfteten Lösungen.

Die Anordnung und Funktionsweise der Meßzelle ist aus Abb.3 zu ersehen. Der Versuch läuft im Prinzip wie folgt ab:

Die Tauch-Elektrode befindet sich als horizontal ausgespannter Draht in einem Elektroden-Tauchgefäß, das senkrecht in die Versuchslösung eingehängt ist, und dessen Öffnung mit einer Folie verschlossen wird. Durch Ankratzen wird die Folie zum Zerplatzen gebracht, und gleichzeitig im Tauch-Elektrodengefäß ein Unterdruck erzeugt. Die dadurch hochströmende Lösung benetzt die Tauch-Elektrode und kommt ca. 1 cm über ihr zum stehen, wenn der Unterdruck geeignet gewählt wird. Bei Drähten von 0,3 mm Durchmesser, wie sie verwendet wurden, ergeben sich Benetzzeiten, die kleiner sind als 1 ms. Die Tauch-Elektrodengefäße sind auswechselbar. Es wurden die "Trompeten-Elektrode" und die "Zylinder-Elektrode" (Abb.2b,c) verwendet. Erstere verursachte Elektrolytwiderstände von ca. 1 kOhm, letztere von ca. 50 Ohm. Die Elektrolytwiderstände können gegen den Außenwiderstand von 1 MOhm vernachlässigt werden. Die Folien für den Abschluß der Tauch-Elektrodengefäße waren anfangs aus Glas, später aus Gummi. In beiden Fällen waren die Folien einige hundertstel Millimeter dick.

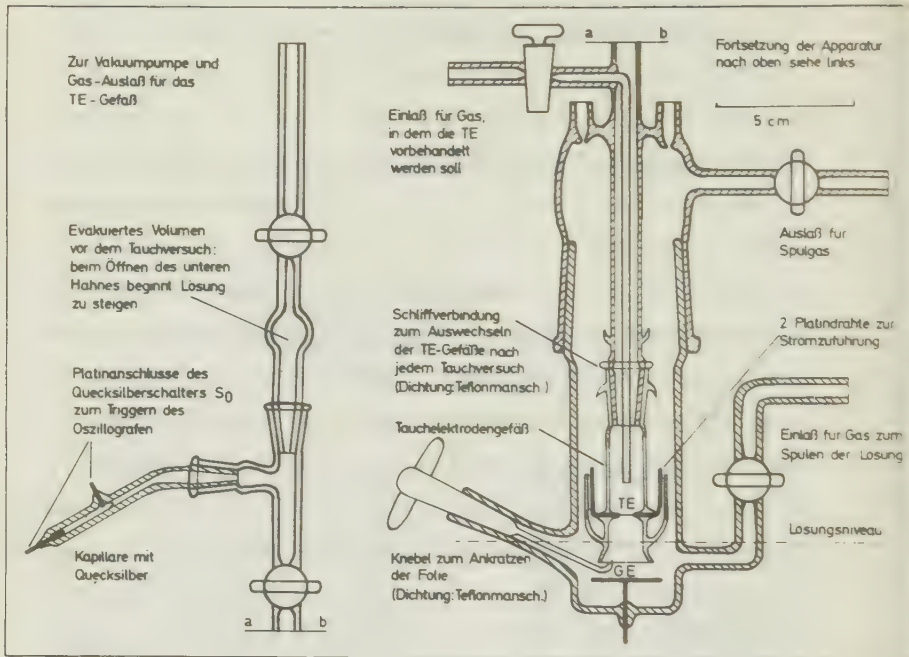


Abb. 3: Meßzelle für Versuche in entlüfteten Lösungen und zur Vorbehandlung der Tauch-Elektrode in verschiedenen Gasen

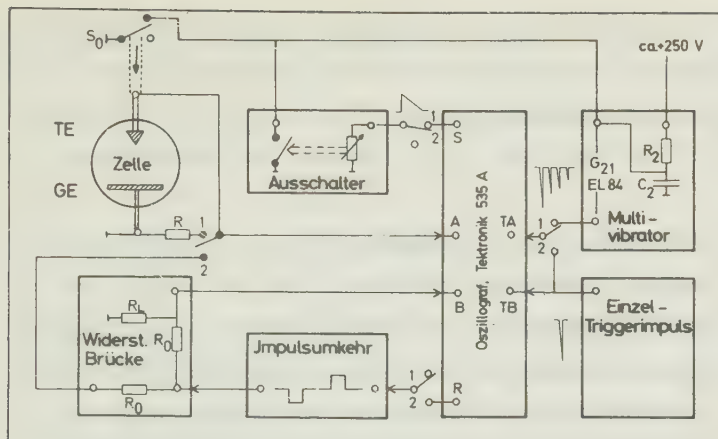


Abb.4: Blockschaltbild des elektr. Teils der Meßanordnung.
 Schalter in Stellung 1: Aufnahme der Spannungs-Zeit-Kurve $U(t)$.
 Stellung 2: Aufnahme der Überspannungs-Zeit-Kurve $\eta(t)$.

Mit dem Tauch-Elektrodengefäß ist ein Quecksilberschalter (S_0) verbunden. Dieser ist bei Unterdruck geschlossen und öffnet, sobald die Lösung hochzusteigen beginnt. Er gibt das Signal zum Triggern des Oszillografen. Einzelheiten dazu werden in der Beschreibung des elektrischen Teils der Meßanordnung mitgeteilt.

Für die Vorbehandlung der Tauch-Elektrode (vergl. IV 3) wird das Gefäß, das die Versuchslösung enthält, durch ein leeres Glasgefäß ersetzt, mit dem das Tauch-Elektrodengefäß kommunizierend verbunden wird. Dadurch kann letzteres trotz der empfindlichen Folie evakuiert oder/und mit einem Schutzgas beschickt werden.

Die Funktionsweise des elektrischen Teils der Meßanordnung ist aus dem Blockschaltbild (Abb. 4) zu ersehen.

Wenn alle Schalter in Stellung 1 gebracht sind, erfüllt sie für die Registrierung der $U(t)$ -Kurven zwei Bedingungen:

- a) Der Anfang der $U(t)$ -Kurve soll in das erste Viertel des Oszillogramms fallen.
- b) $U(t)$ soll bei hoher zeitlicher Auflösung über längere Zeiten verfolgt werden können; es müssen also mehrere Zeitablenkungen zu beobachten sein, dabei aber eine Überbelichtung des Negativs bei der fotografischen Registrierung vermieden werden.

Dies geschieht im Einzelnen wie folgt:

Sobald die Lösung in das Tauch-Elektrodengefäß zu steigen beginnt, gibt ein Multivibrator (Abb. 5) nach einer vorgebbaren Verzögerungszeit fortlaufend Nadelimpulse an den Triggereingang der Zeitbasis A des Oszillografen. Die Verzögerungszeit wird so eingestellt, daß sich bei Beginn der Benetzung der Tauch-Elektrode der ~~erste~~ Oszillografenstrahl im ersten Viertel des Leuchtschirmes befindet. Der Abstand der Nadelimpulse wird im allgemeinen klein gegen die Ablenkzeit des Oszillografen gewählt, so daß der Lichtstrahl den Schirm fortlaufend überstreicht, bis nach einer vorgebbaren Anzahl von Durchgängen die Nadelimpulse des Multivibrators gestoppt werden. Das Anstoßen des Multivibrators geschieht über den Quecksilberschalter S_0 , der seinerseits durch das

Hochsteigen der Lösung geschaltet wird. Das Stoppen des Multivibrators geschieht über eine Ausschalteinheit. Beide Schalter legen das Gitter 2 einer der Pentoden des Multivibrators auf Masse.

Der Ausschalter wird durch einen Sägezahnimpuls, der beim ersten Triggern des Oszillografen aus dessen Ausgang S entnommen wird, in Betrieb gesetzt. Der Sägezahn betätigt ein Relais. Dieses bringt ein RC-Glied nach einer Verzögerungszeit, die die Anzahl der Zeitablenkungen bestimmt, auf eine Spannung, die ein Tyratron schaltet. Dessen Strom wiederum schaltet ein Relais, das das Gitter 2 der genannten Pentode wieder auf Masse legt, und damit die Nadelimpulse stoppt.

Nach dem Tauch-Versuch werden zur Messung des Durchtrittswiderstandes und der Doppelschichtkapazität der Tauch-Elektrode alle Schalter in Stellung 2 (Abb. 4) gebracht.

Dadurch werden der Multivibrator, der Ausschalter und der Widerstand R abgetrennt, und die Widerstandsbrücke, die Impuls-Umkehreinheit und der Einzelimpuls-Trigger angekoppelt. Der Oszillograf wird auf Zeitbasis B umgeschaltet. Bei Betätigung des Einzelimpuls-Triggers schickt der Ausgang R des Oszillografen über eine Widerstandsbrücke Stromrechtecksimpulse auf die Tauch-Elektrode. Bei geeigneter Wahl von R_0 , nämlich R_0 wesentlich größer als der Widerstand der Zelle TE/Lösung/GE, wirkt die Widerstandsbrücke als Galvanostat ^{*)}. Mit ihr kann auch der Widerstand ^{*)} Regelschaltung zur Vorgabe zeitlich konstanter Ströme bei veränderlichem Lastwiderstand.

der Lösung kompensiert werden. Dies ist nötig, wenn der über ihm auftretende Ohm'sche Anteil der Überspannung wesentlich größer als die Überspannung an der Doppelschicht ist. Bei Verwendung der "Trompeten-Elektrode" liegt wegen des bei ihr auftretenden hohen Lösungswiderstandes dieser Fall vor. Mit dem Auslösen des Stromrecht-
ecksimpulses wird gleichzeitig die Ablenkung der Zeitbasis B des Oszillografen gestartet. Die Überspannungs-Zeit-Funktion wird als Differenzsignal an seinen Eingängen A und B registriert.

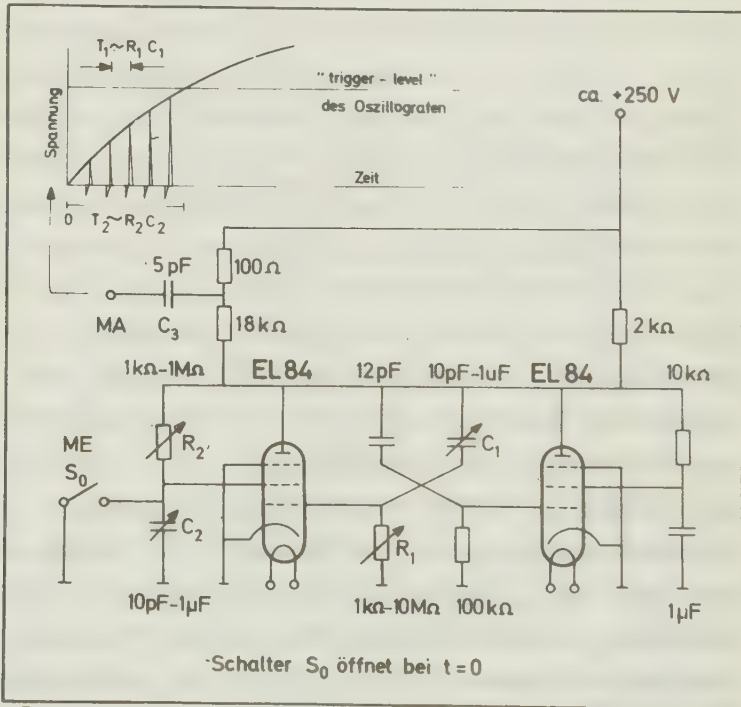


Abb. 5 : Schaltbild des Multivibrators

3. Vorbehandlung der Tauch-Elektrode, Chemikalien.

In den Versuchen des Abschnittes V,1 wurde die Tauch-Elektrode nach dem einfachen Verfahren gemäß dem Flußdiagramm der Abb. 6a vorbehandelt. Auf einen definierten Oberflächenzustand der Tauch-Elektrode wurde dabei zunächst nicht geachtet, denn [11] : "Die Anwesenheit von Sauerstoff bzw. von kationisierenden Substanzen an der Elektrode, die bekanntlich die Meßergebnisse von "Lippmannpotentialen" stark beeinflussen, sind für die Betsimmung des "Billiterpotentials" im Rahmen des Meßfehlers ohne Bedeutung". Diese Feststellung wurde zunächst als richtig angenommen.

Nachdem sich gezeigt hatte, daß die Meßergebnisse vom Oberflächenzustand der Tauch-Elektrode stark abhängen, wurde diese in den Versuchen des Abschnittes V,2,3 gemäß Abb. 6b vorbehandelt und damit in einen möglichst definierten Oberflächenzustand gebracht. Nach dem Ausglühen der Tauch-Elektrode bei vermindertem Druck wurde in Schritt 11 des Flußdiagramms nachgereinigter Stickstoff in das Elektroden-Tauchgefäß eingelassen und, zur Abkühlung auf Umgebungstemperatur, 15 Minuten abgewartet.

Zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Gase wurde entweder bei Schritt 11 (Fall A) oder bei Schritt 7 (Fall B) das zu untersuchende Gas in das Elektroden-Tauchgefäß eingelassen. Im Fall B wird während des Ausglühens im Tauch-Elektrodengefäß ein Druck von 5 Torr über Atmosphärendruck aufrecht erhalten. Die Lösungen wurden mit analysenreinen Chemikalien (Merck p.a.) und destilliertem Wasser angesetzt. Die Substanzen NaF, HNO_3 , NH_3 , H_2SO_4 , NH_4Cl , HClO_4 , Na_2SO_4 waren "suprapur" (Merck).

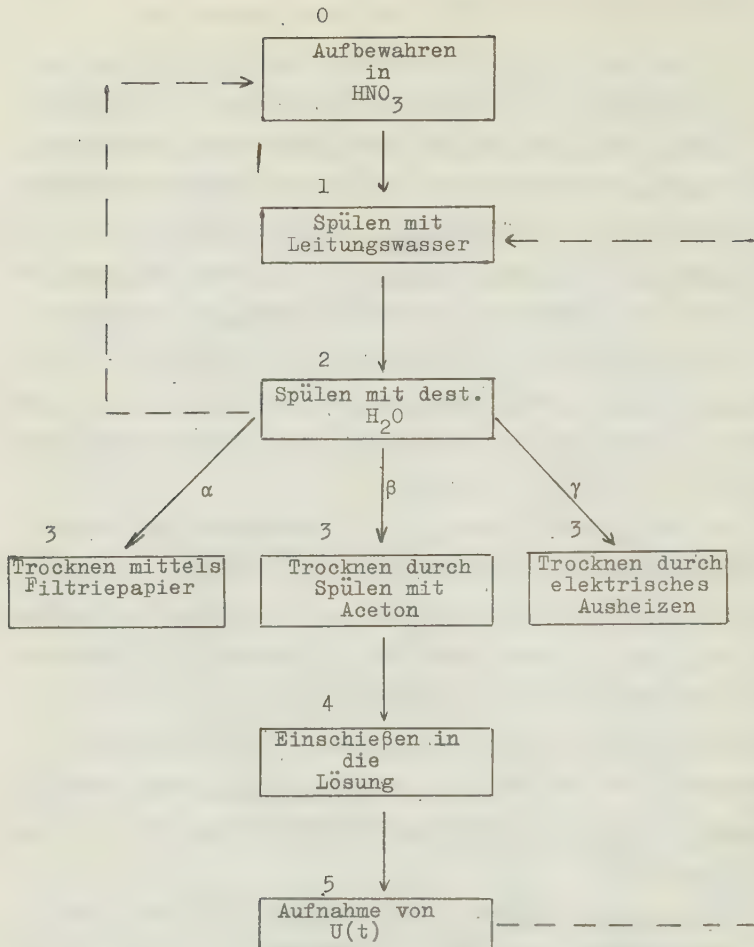


Abb. 6a: Vorbehandlung der Tauch-Elektrode,
Versuchsablauf für die Messungen
des Abschnitts V 1

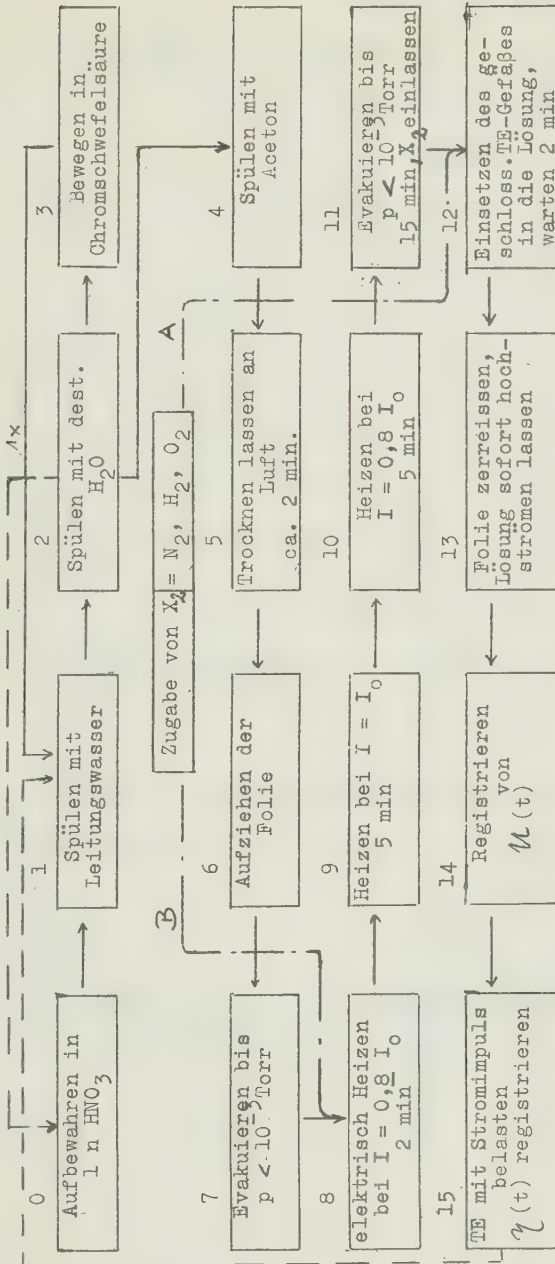


Abb. 6b: Vorbehandlung der Tauch-Elektrode (TE) mit verschiedenen Gasen und Versuchsablauf der Messungen des Abschnitts V 2,3. I_0 = Rotglut.

4. Zur Auswertung der Messungen

$U(t)$ wird formal zerlegt nach: $U(t) = \sum U_{mi} \cdot e^{-t/\tau_i}$.

Bei der Beschreibung der Experimente kommt man im allgemeinen mit maximal 3 Summanden aus, also:.

$$U(t) = U_{m1} \cdot e^{-t/\tau_1} + U_{m2} \cdot e^{-t/\tau_2} + U_a \quad (34)$$

Dabei ist vorausgesetzt, daß $\tau_3 \gg \tau_1$ und τ_2 .

Um die Parameter von $U(t)$ zu bestimmen, wurde wie folgt vorgegangen: Zunächst trägt man $\ln|U(t) - U_a|$ gegen t auf und erhält für $t \gg \tau_1$ eine Gerade, aus deren Ordinatenabschnitt U_{m2} und aus deren Neigung τ_2 bestimmt werden kann. Anschließend bildet man (grafisch) den Ausdruck $\ln|U(t) - U_{m2} \cdot e^{-t/\tau_2} - U_a| = U_{m1} - t/\tau_1$. Daraus kann U_{m1} und τ_1 entnommen werden. Eine eindeutige Aufspaltung von $U(t)$ in Summanden ist um so genauer möglich, je besser die Bedingung $\tau_1 \gg \tau_2 \gg \tau_3$ erfüllt ist. Gleichung (34) führt zu nachstehenden Kurventypen für $U(t)$.

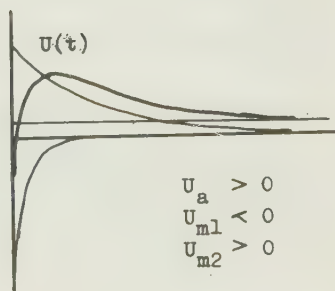
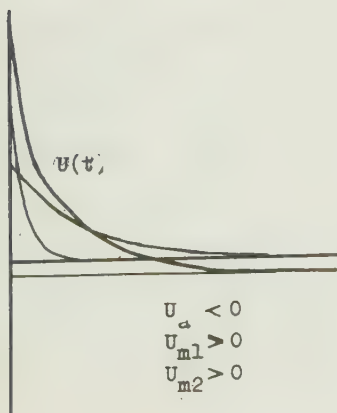
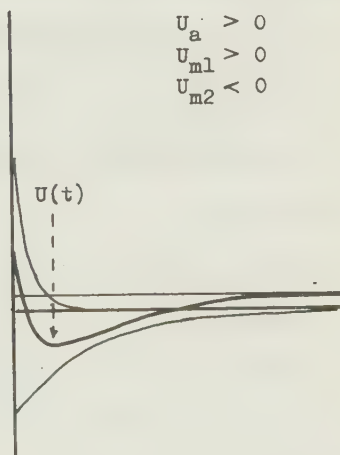
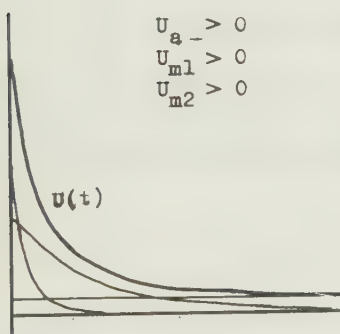
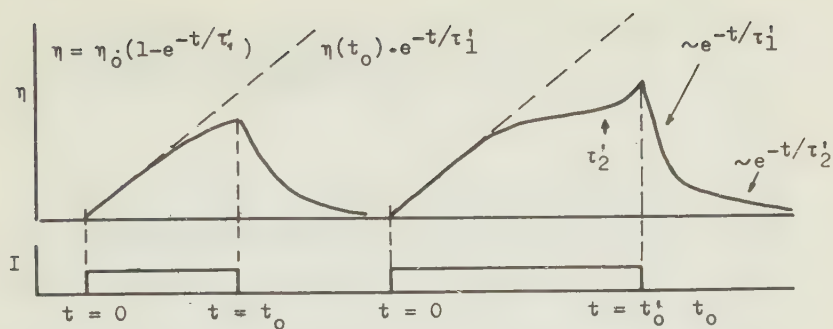
Zur Auswertung der Überspannungs-Zeit-Kurven siehe nachstehende Figuren: Für den Fall reiner Durchtritts-Überspannung gilt die Gleichung:

$$\eta(t) = \eta_0 (1 - e^{-t/\tau_1'}) \quad (35)$$

Aus ihr kann der flächenbezogene Durchtrittswiderstand R_D entweder nach

$$R_D = \eta_0 / i \quad (36)$$

oder nach



$$R_D = \tau'_1 / C$$

(37)

berechnet werden, wobei i die Stromdichte des Rechteckimpulses ist. Die flächenbezogene Kapazität C ergibt sich aus:

$$C = i / (\partial \eta / \partial t) \quad \text{für} \quad t \rightarrow 0 \quad (38)$$

Im ms-Bereich steigt die Überspannungs-Zeit-Kurve steil an. Aus dem Beginn dieses steilen Anstiegs kann die Transitionszeit T abgeschätzt werden. Sie ist die Zeit, die benötigt wird, damit die Konzentration des potentialbestimmenden Ions an der Elektroden-Oberfläche auf null absinkt.

Die Zeitkonstanten τ'_1 und τ'_2 können analog wie τ_1 und τ_2 durch Auftragen von $\ln|\eta(t)|$ gegen t gefunden werden. Dabei ist $\eta(t)$ die Überspannung nach Abschalten des Strom-Rechteckimpulses:

$$\eta(t) = \text{const}_1 \cdot e^{-t/\tau'_1} + \text{const}_2 \cdot e^{-t/\tau'_2} \quad (33)$$

V. Experimentelle Ergebnisse

1. Ergebnisse der Messungen bei kleinem und bei variablem Außenwiderstand.

Die Aufgabe einer ersten Versuchsreihe, deren Ergebnisse in diesem Abschnitt dargelegt werden, war es, die Tauch-Versuche Strehlows zu wiederholen. Dabei wurde aber der Zeitverlauf des Stromes, der beim Eintauchen der Tauch-Elektrode in die Versuchslösung zwischen dieser und der Gegen-Elektrode über einen Widerstand R fließt, als

$$U(t) = I(t) \cdot R$$

zeitlich verfolgt.

Die Versuche von Strehlow wurden bei möglichst kleinem Widerstand R ausgeführt. Wenn R klein gegen den Durchtrittswiderstand der reversibel eingestellten Elektrodenreaktion ist, kann praktisch die gesamte, zum Aufbau der Doppelschicht notwendige Ladung, über den Außenwiderstand R gemessen werden.

Nach der Theorie und den Experimenten von Strehlow ist diese Ladung ausschließlich von dem reversibel eingestellten Potential an der Gegen-Elektrode abhängig. Insbesondere soll sie unabhängig sein von in der Lösung

und/oder auf der Tauch-Elektrode vorhandenen Stoffen; zum Beispiel Sauerstoff oder andere, gegebenenfalls kapillar-aktive Stoffe.

Aus den genannten Gründen wurden die folgenden Versuche (mit Ausnahme der Experimente an der Silber-Elektrode) in nicht entlüfteten Lösungen und bei möglichst kleinem Außenwiderstand gemacht.

Um das in Abschnitt III, 1.3 angegebene Ersatzschaltbild zu prüfen, wurde in einem Fall der Außenwiderstand variiert.

1.1 Eisen-(II)- Eisen-(III)-hexacyanid-Elektrode an Gold

Die Reproduzierbarkeit der Spannungs-Zeit-Kurven $U(t)$ an diesem System ist mangelhaft. Schwankungen der Spannungsausschläge und der Zeitkonstanten bis zu einem Faktor 2 wurden beobachtet.

Ein Unterschied zwischen Tauch-Elektroden, die vor dem Eintauchen in die Lösung mit Filtrierpapier (Vorbehandlung α , IV,3 Abb.6a), oder durch Spülen mit Aceton (Vorbehandlung β) getrocknet wurden (vergl. IV,3 Abb.6a), konnte nicht festgestellt werden.

In allen Versuchen fließt der Strom beim Eintauchen der Elektrode von der Gegen-Elektrode zur Tauch-Elektrode, unabhängig davon, ob das Potential größer oder kleiner ist als 0,475 V ("Billiterpotential").

^{*)} in KCl 0,1n HCl

1.2 Chinhydron-Elektrode an Gold und Platin

Das System Au/Lösung, gesättigt an Chinhydron.

Die Reproduzierbarkeit für $U(t)$ -Kurven der Versuchsreihen, in denen die Tauch-Elektrode vor dem Eintauchen in gleicher Weise getrocknet wurde, lag bei etwa 10 %. Wurde die Tauch-Elektrode, nach dem Abspülen mit destilliertem Wasser, mittels Filtrierpapier getrocknet (Vorbehandlung α , vergl. Abschnitt IV, Abb. 6a), so waren die Spannungsausschläge stets negativ. Wurde die Tauch-Elektrode durch Spülen mit Aceton getrocknet (Vorbehandlung β , vergl. Abschnitt IV, Abb. 6a), so waren die Spannungsausschläge in Lösungen ohne Fremdelektrolyt stets positiv, in Lösungen mit Fremdelektrolyt jedoch von wechselndem Vorzeichen.

Abb. 7 gibt die Meßergebnisse für den Potentialbereich $0,40 \text{ V} < \epsilon_{\text{rev}} < 0,70 \text{ V}$ wieder. Die eingetragenen Meßpunkte sind die Mittelwerte der Maximalausschläge U_m der $U(t)$ -Kurven aus je drei Messungen. Die verwendeten Lösungen sind aus der Abbildung zu ersehen.

Das einfache Ersatzschaltbild für den Tauch-Versuch aus Abschnitt III, 13 wurde speziell an Gold in Standard-Acetatpufferlösung ($\text{pH} = 4,6$, $\epsilon_{\text{rev}} = 0,40 \text{ V}$, $R_L \lesssim 5 \text{ Ohm}$) durch Variation des Außenwiderstandes R von 15 bis 5000 Ohm überprüft. Nach ihm sollten die Maximalausschläge von $U(t)$ nach $U_m = U_o \cdot R / (R + R_L)$ und die Zeitkonstanten nach $\tau^* = \tau / (1 + R_D / (R + R_L))$ von R abhängen, wobei

$$\tau = R_D C$$

(9)

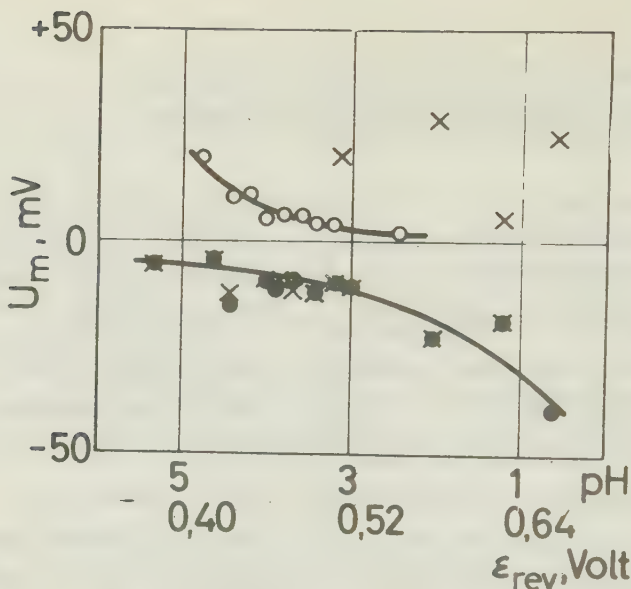


Abb. 7: $U_m(\epsilon_{rev})$, $R=100 \text{ Ohm}$, Au/Lösung gesättigt an Chinhydron
 o 0,1 n HAc, NaOH Vorbehandlung (Trocknen mit Aceton)
 x KCl, HCl, Cl^- 1 n, " (" " ")
 ● KCl, HCl, Cl^- 1 n, " (" mit Filtrierpap.)

Da jedoch die beim Tauch-Versuch durch R fließende Ladung q sich als weitgehend unabhängig von R erweist (Abb. 9), ist eine Modifikation des Ersatzschaltbildes notwendig. Diese kann z. B. darin bestehen, daß der kleinere Lösungswiderstand $R_L = 5 \text{ Ohm}$ formal durch einen wesentlich größeren Widerstand R' von mindestens gleicher Größenordnung wie die höchsten Werte von R ersetzt wird. Dann ergibt sich

$$U_m = U_0 \frac{R}{R + R'} \quad (31)$$

$$\tau^* = \tau / \left(1 + \frac{R_D}{R + R'}\right) \quad (32)$$

Für die abgelesene Abklingzeit gilt: $t_{1/10} = 2,30 \tau^*$

Optimale Übereinstimmung mit den gemessenen Werten (vergl. Abb. 9) erzielt man mit:

$R' \approx 2 \text{ kOhm}$, $R_D \approx 2 \text{ kOhm}$, $U_0 \approx 0,12 \text{ V}$, $C \approx 2 \text{ } \mu\text{F/cm}^2$

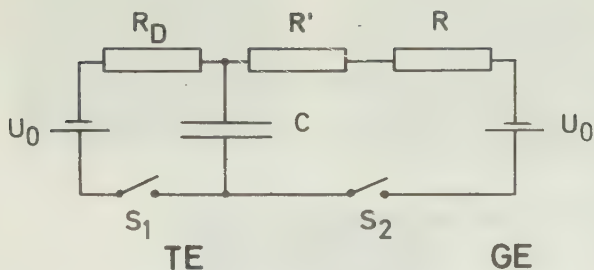


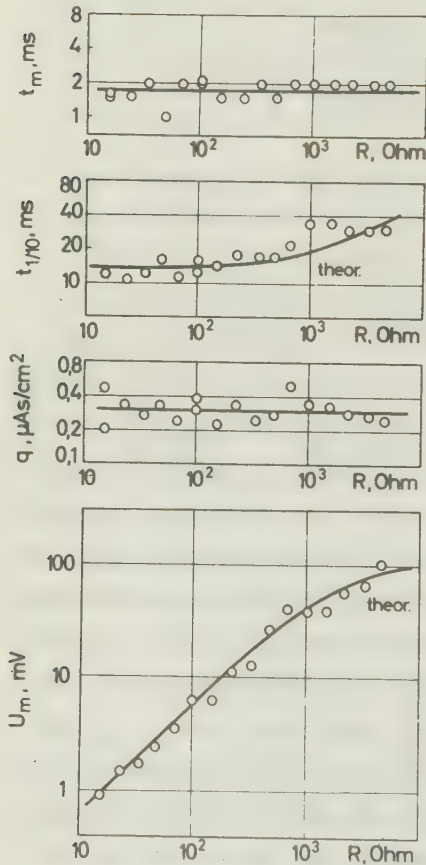
Abb. 8: Abgeändertes Ersatzschaltbild des Tauchversuchs. Die große Gegen-Elektrode wird durch eine ideale Spannungsquelle dargestellt.

Der Durchtrittswiderstand R_D und die Doppelschichtkapazität C kann allerdings auf diese Weise nur größenordnungsmäßig bestimmt werden. Die Doppelschichtkapazität von ca. $2 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ist im Vergleich mit den in entlüfteten Lösungen direkt gemessenen Kapazitäten (vergl. Abschnitt V, 4.3) von $3\text{--}10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ etwas zu klein. Ein Vergleich des hier gefundenen Durchtrittswiderstandes von $R_D \approx 2 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ mit den in entlüfteten Lösungen gemessenen von etwa $40 \text{ }\Omega \text{ cm}^2$ deutet, wie auch der zu kleine Wert der Kapazität, darauf hin, daß die Elektrode durch an ihr adsorbierte Fremdstoffe ("Inhibition") vergiftet war (vergl. auch Seite 106).

U_0 bedeutet die Abweichung des reversibel eingestellten Potentials vom Ladungsnullpunkt, der sich zu $0,35 \text{ V}$ ergeben würde. Dieser Wert stimmt ungefähr mit dem von einigen Autoren [90] angegebenen "Lippmannpotential" überein und weicht stark vom sogenannten "Billiterpotential" ab.

Die Anstiegszeit t_m bis zum Spannungsmaximum von ca. 2 ms stimmt gut mit der Benetzzeit der Tauch-Elektrode überein.

Um den Einfluß von Jodidionen auf den $U(t)$ -Verlauf (Abb. 10) festzustellen, wurde zu einer 0,1 n Essigsäurelösung, die mit Natronlauge auf $\text{pH} = 4,75$ eingestellt worden war, geringe Mengen von Kaliumjodid gegeben.



Die theoretische Kurve für τ^* wurde mit den Werten

$$\tau = 12 \text{ ms}$$

$$R_D = 10 \text{ k}\Omega$$

$$R' = 2 \text{ k}\Omega$$

berechnet.

Die für U_m mit

$$U_0 = 0,12 \text{ V}$$

$$R' = 2 \text{ k}\Omega$$

R_L wurde formal durch R ersetzt.

Abb. 9: Anstiegszeit t_m , Zeitkonstante $t_{1/10}$, Ladungsdichte q und Maximalwert U_m von $U(t)$ als Funktion von R am System $\text{Au}/\text{Lösung}$ gesättigt an Chinhydron, 0,1n NaOH, 0,2 n NaAc, $\text{pH} = 4,6$, $\epsilon_{\text{rev}} = 0,421 \text{ V}$

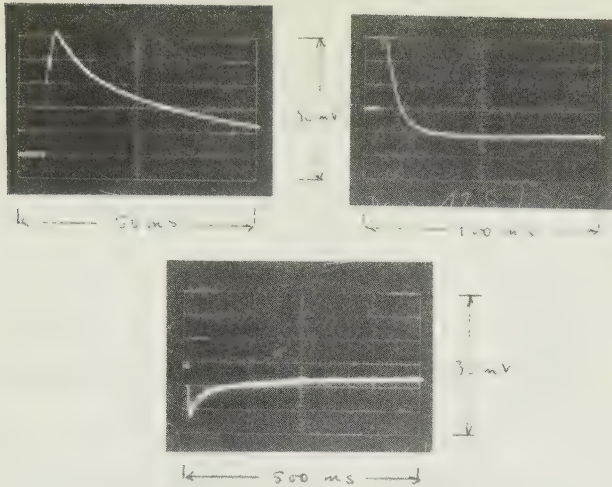


Abb. 10 : Einfluß geringer Mengen an Jodidionen auf den Spannungs-Zeit-Verlauf über einen Widerstand von $R = 100 \text{ Ohm}$ zwischen Tauch- und Gegen-Elektrode beim Eintauchen der Tauch-Elektrode in die Lösung am System Au/Lösung , gesättigt an Chinhydron, $0,1 \text{ n NaAc}$, NaOH , $\text{pH}=4,75$, J^- .

In jodidfreier Lösung ist $U(t)$ stets positiv, nach Zugabe von Jodid ist der erste $U(t)$ -Verlauf anfangs positiv, für $t > 10 \text{ ms}$ aber negativ. Die zweite $U(t)$ -Kurve nach Zugabe von Jodid in die Lösung hat stets einen negativen Verlauf. Offensichtlich werden die oberflächenaktiven Jodidionen irreversibel an die Oberfläche gebunden.

Das System Pt/Lösung, gesättigt mit Chinhydron

Die Tauch-Elektrode, die aus einem Platin-Draht von 0,3 mm Durchmesser und 35 mm Länge besteht, wurde entsprechend der Vorbehandlung γ (vergl. Abb. 6 a) bis auf ca. 300 °C (Grauglut) ausgeheizt. Dabei trocknet sie vollständig ab.

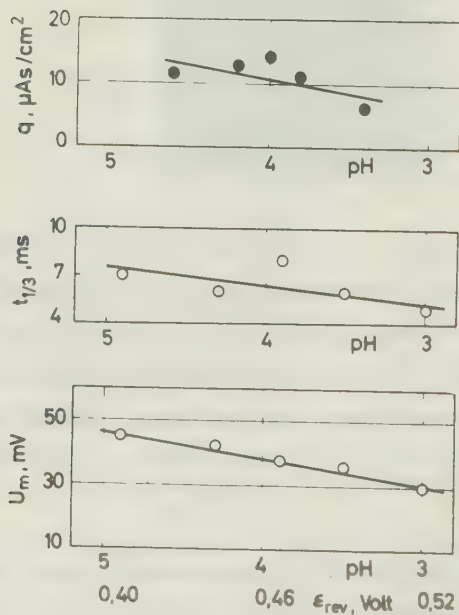


Abb. 11 : Ladungsdichte q , Zeitkonstante $t_{1/3}$ und Maximalwert U_m der Spannung über dem Außenwiderstand als Funktion von pH und ϵ_{rev} an Pt/Lösung, gesättigt an Chinhydron. Tauch-Elektrode ausgeheizt (Vorbehandlung γ)

o in 1 n KCl, HCl (Serie Nr. 1)

• in Citratpuffer mit und ohne 1 n KCl, HCl (Serie Nr. 2 und 3).

Bei den drei Versuchsreihen Nr. 1 bis 3 wurden die folgenden mit Chinhydron gesättigten Lösungen mit den angegebenen Lösungswiderständen R_L bei bestimmten Außenwiderständen R verwendet:

Nr. 1:	1 n KCl	HCl, $R_L \approx 500 \text{ Ohm}$, $R = 100 \text{ Ohm}$	
Nr. 2:	Citratpuffer, HCl,	25 Ohm,	33 Ohm
Nr. 3:	1 n KCl, Citratpuffer, HCl,	6 Ohm,	33 Ohm

(Citratpuffer:

21,008 g Citronensäure, 200 ml 1 n NaOH, 800 ml H_2O)

Durch Zugabe von HCl wurde das pH zwischen 3 und 5 variiert.

Die Reproduzierbarkeit der $U(t)$ -Kurven liegt bei etwa 10 %.

Einige Ergebnisse sind in Abb. 11 dargestellt. Wie zu ersehen, kann bei $\epsilon_{rev} = +0,475 \text{ V}$ ("Billiterpotential") kein Umkehrpunkt festgestellt werden.

Einfluß der Vorbehandlung auf den Durchtrittswiderstand der Chinhydron-Elektrode.

Zur Bestimmung des Durchtrittswiderstandes von der Anzahl der Ausglühungen der Tauch-Elektrode (Platindraht) wurde anschließend an jeden Tauch-Versuch an der Tauch-Elektrode eine Strom-Überspannungskurve aufgenommen. Für kathodische und anodische Ströme unter $45 \mu A/cm^2$ ist η (I) linear

$$\eta = I R_D$$

Daraus kann also R_D entnommen werden. Diese Werte sind mit Angabe des jeweiligen pH in Abb. 12 gegen die Anzahl der Ausglühungen aufgetragen.

Es zeigte sich, daß der Durchtrittswiderstand mit der Zahl der Ausglühungen stark zunimmt; dagegen konnte keine pH-abhängigkeit festgestellt werden.

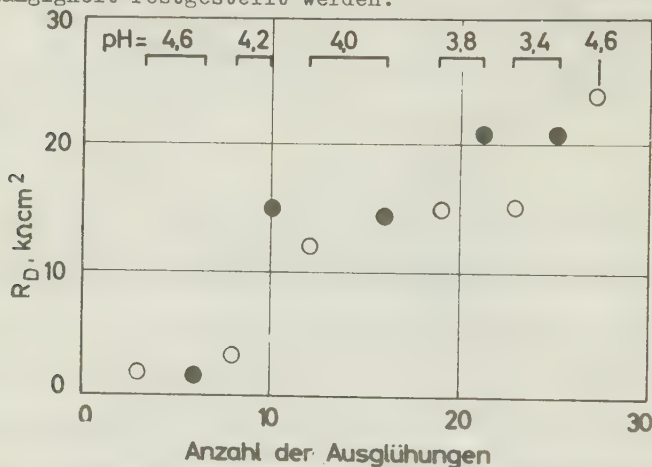


Abb. 12 : Durchtrittswiderstand R_D gegen die Anzahl der Ausglühungen der Tauch-Elektrode (Vorbehandlung) am System Pt/Lösung, gesättigt an Chinhydron

○ in Citratpuffer, HCl

● in Citratpuffer, 1 N KCl, HCl

Außerdem zeigte sich, daß mit dem Alter der Lösung C abnimmt und R_D um Zehnerpotenzen zunimmt, wahrscheinlich infolge von "Inhibition" durch Oxidationsprodukte des Chinhydron in der nicht entlüfteten Lösung. So werden auch die beträchtlichen Unterschiede der Literaturwerte [83,84] des Durchtrittswiderstandes der Chinhydron-elektrode erklärt [85]. Damit in Einklang wurde in entlüfteten Lösungen ein wesentlich niedrigerer Durchtrittswiderstand gefunden (vergl. Abschnitt V 3.4).

1.3 Silber-Elektrode

Als Tauch-Elektrode wurde ein ca. 10 μ dick versilberter Platindraht ($A = 0,1 \text{ cm}^2$), als Gegen-Elektrode ein Silberblech ($A = 25 \text{ cm}^2$) verwendet. Die Versuchslösung war 0,01 n an AgNO_3 und 1,5 n an KNO_3 ($\epsilon_{\text{rev}} = 0,656 \text{ V}$, $R_L = 25 \text{ Ohm}$). Der Außenwiderstand wurde mit $R = 25 \text{ Ohm}$ möglichst klein gewählt. Es wurde in nachgereinigtem Stickstoff als Schutzgas gearbeitet, da die in den vorangehenden Abschnitten beschriebenen Versuche gezeigt haben, daß die Vorbehandlung der Tauch-Elektrode und der Lösung die Ergebnisse des Tauch-Versuches beeinflussen. Die Lösung wurde mindestens 20 Minuten lang vor jedem Tauch-Versuch mit Stickstoff gespült.

Die Tauch-Elektrode wurde unter Stickstoff elektrisch ausgeheizt (Vorbehandlung B, vergl. Abschnitt IV, 3 Abb. 6b), und zwar in den ersten 6 von insgesamt 10 Versuchen bei Grauglut, bei den restlichen 4 bei Rotglut.

Die $U(t)$ -Kurven wurden planimetrisch bis $t = 50 \text{ ms}$ ($U = 0,05 U_m$) integriert. Die Ergebnisse sind in Abb. 13 als Ladungsdichten q wiedergegeben.

q ist von der Art der Vorbehandlung der Tauch-Elektrode abhängig und mit ca. $-200 \mu\text{As/cm}^2$ bei Ausheizen bis zur

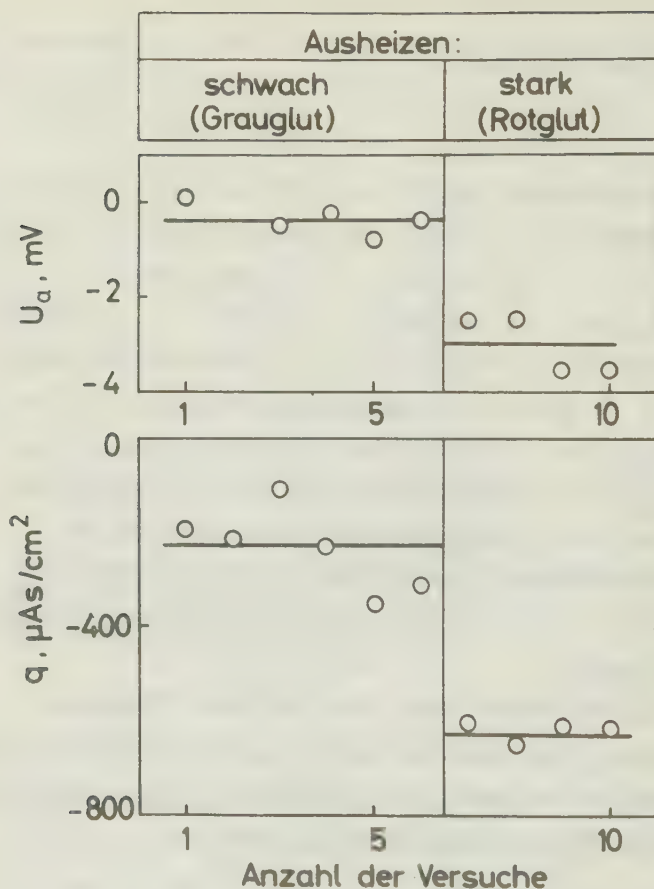


Abb. 13: Ladungsfluß q von Tauch- zu Gegen-Elektrode und stationäres Asymmetriepotential U_a bei offener Zelle in Abhängigkeit von der Vorbehandlung am System $\text{Ag}/0,01\text{n AgNO}_3$, $1,5\text{ n KNO}_3$, $E_{\text{rev}} = 0,656\text{ V}$, $R_L = R = 25\text{ Ohm}$. Die Tauch-Elektrode wurde in den ersten 6 Versuchen bei Grauglut, in den letzten 4 bei Rotglut unter N_2 elektrisch ausgeheizt.

Grauglut und ca. -600 As/cm^2 bei Ausheizen bis zur Rotglut für die Aufladung der Doppelschichtkapazität zu groß. Für eine Kapazität von $20 \mu\text{F/cm}^2$ ergäben sich Abweichungen vom Ladungsnullpunkt von mehr als 10 V.

Der Rauigkeitsfaktor (wahre/geometrische Oberfläche) der Tauch-Elektrode, bestimmt durch Messen der Doppelschichtkapazität (vergl. Abschnitt IV, 4), ist höchstens 2 bis 3. Es ist also anzunehmen, daß die sehr großen Ladungsflüsse nicht von der Aufladung der Doppelschichtkapazität herrühren. Für diese Annahme spricht auch die Parallelität zwischen q und dem stationären Asymmetriepotential U_a , gemessen bei offener Zelle (TE/Lösung/GE).

Auch die Zeitkonstanten von $U(t)$ sind mit etwa 10 ms für die Aufladung der Doppelschichtkapazität zu groß. Sie sollten etwa $1 \mu\text{s}$ bei Aufladung über den Durchtrittswiderstand ($R_D = 0,1 \text{ Ohm cm}^2$ bei $0,01 \text{ n Ag}^+$ -Ionen-Lösungen [14]) und etwa 0,1 ms bei Aufladung über den Außenkreis ($R + R_L = 50 \text{ Ohm}$) betragen.

Der gemessene $U(t)$ -Verlauf stellt offensichtlich im wesentlichen ein zeitabhängiges Asymmetriepotential dar.

Für Silberionen-Konzentrationen $c_{\text{Ag}^+} < 0,01 \text{ n}$ gelang es nicht, reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten.

2. Ergebnisse der Messungen bei hohem Außenwiderstand in entlüfteten Lösungen

Die im vorhergehenden Abschnitt V,1 beschriebenen Versuche führten zu folgendem Ergebnis:

- a) Der Oberflächenzustand der Tauch-Elektrode und der in der Lösung vorhandene Sauerstoff beeinflussen in starkem Maß den Strom-Zeit-Verlauf, gemessen als $U(t)$, zwischen Tauch- und Gegen-Elektrode.
- b) $U(t)$ besteht aus einem schnell und einem langsam abklingenden Anteil. Der schnelle Anteil hat eine so kurze Zeitkonstante, daß er innerhalb der Benetzzeit der Tauch-Elektrode abklingt. Der langsame Anteil von $U(t)$, der wahrscheinlich als zeitabhängiges Asymmetriepotential aufzufassen ist, verursacht zwischen Tauch- und Gegen-Elektrode einen Ladungsfluß, der nichts mit der Aufladung der Doppelschichtkapazität zu tun hat.

Eine Erhöhung des Widerstandes im Außenkreis auf $R = 10^6$ Ohm verlangsamt nach der Gleichung (10) in Abschnitt III, 13 das Abklingen von $U(t)$ und setzt den Ladungsfluß, der durch das Asymmetriepotential bedingt ist, um ca. 4 Zehnerpotenzen herab.

Definierte Vorbehandlung der Tauch-Elektrode und Ausschluß

von Sauerstoff aus der Lösung sollten die Reproduzierbarkeit des Durchtrittswiderstandes, der Kapazität der Elektrode und damit auch die des $U(t)$ -Verlaufes verbessern. Die Kenntnis des Durchtrittswiderstandes und der Kapazität nach jedem Tauch-Versuch kann Aufschluß über die Konstanz der Elektroden-Eigenschaften geben.

Aus diesen Gründen wurden die Versuche bei hohem Außenwiderstand, in entlüfteten Lösungen, und mit Tauch-Elektroden, die unter Stickstoff als Schutzgas elektrisch ausgeheizt wurden, fortgesetzt.

2.1 Silber-Elektrode

Die Tauch-Elektrode wurde vor jedem Tauch-Versuch bei beginnender Rotglut in nachgereinigtem Stickstoff als Schutzgas ausgeheizt und bis zur Abkühlung auf die Umgebungstemperatur darin belassen. (Vorbehandlung B, vergl. Abschnitt IV, 3 Abb. 6 b).

Nach Aufnahme der $U(t)$ -Kurve wurden auf die Tauch-Elektrode Stromrechtimpulse von $10 \mu s$ bis einige ms Dauer gegeben. Aus den Überspannungs-Zeit-Kurven, die nach dem Abschalten der Stromimpulse gemessen wurden, wurden nach der Gleichung (33) die Zeitkonstanten τ'_1 und τ'_2 bestimmt (vergl. Abschnitt IV, 4). In einem Fall (vergl.

Tabelle 3: Parameter der $U(t)$ -Kurve über $R = 1 \text{ MOhm}$ sowie Elektrodenparameter an Ag/Ag^+ für verschiedene Lösungen, geordnet nach fallendem Potential ϵ_{rev}

Lösung	ϵ_{rev}				$U = U_m, e^{-t/\tau_1} + U_m, e^{-t/\tau_2} + U_a$				Elektrodenparameter nach dem Tauchversuch			
	ϵ_{rev} V	pH	R_L Ohm	R_L Ohm	$U_m, 1$ mV	τ_1 ms	$U_m, 2$ mV	τ_2 ms	U_a mV	τ_1' ms	τ_2' ms	η_0 mV μFcm^{-2}
$0,1 \text{ n AgNO}_3, 1 \text{ n NH}_4\text{NO}_3, \text{HNO}_3$	0,73	1,3	20		-	0,1	-	-	-	-	-	-
$0,01 \text{ n AgNO}_3, 1 \text{ n KNO}_3$	0,66	-	35		-200	0,1	-	-	-2	-	-	-
$0,01 \text{ n AgNO}_3, 0,9 \text{ n NaF}$	0,55	7	1000		-150	2	-100	30	-17	4	10 bis 50	160
$0,01 \text{ n KIO}_3, \text{Ag}_2\text{O fest}$	0,55	10,5	1200		-10	7	+10	70	0	0,5	16	24
Boratpuffer, 1,5 n NaF, $\text{Ag}_2\text{O fest}$	0,49	-	430		-25	1,5	-15	15	+20	-	-	-
$0,01 \text{ n AgNO}_3, \text{NH}_4\text{OH}, \text{NaOH}$	0,40	12,5	1300		-36	13	+20	80	0	3	30	35
$0,001 \text{ n AgNO}_3, 0,002 \text{ n NaOH}$	0,35	13	900		-70	7	-70	25	0	2	30	32
$1,5 \text{ n NaF}, \text{Ag}_2\text{O fest}$	0,20	7	36		+85	3	+75	30	+10	-	-	-
$0,01 \text{ n AgNO}_3, 0,47 \text{ n NaOH}$												
$1 \text{ n Na}_2\text{SO}_4, \text{Ag}_2\text{O fest}$												
$1 \text{ n NH}_4\text{NO}_3, \text{AgBr fest}$												

Tabelle 3), wurde durch geeignete Wahl von η_0 und τ'_1 , eine berechnete $\eta(t)$ -Kurve für $t = < 10$ ms der experimentellen Kurve angepaßt und so η_0 und τ'_1 gefunden. Für τ'_2 wurde in diesem Fall die Zeit gewählt, bei der $\eta(t)$ wieder steil zu steigen beginnt. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Wie zu erwarten, liegen die Zeitkonstanten von $U(t)$ für Lösungen, in denen die Konzentration an Silberionen größer als 10^{-4} n ist ($\epsilon_{\text{rev}} > 0,55$ V), innerhalb der Benetzzeit der Tauch-Elektrode und sind damit kleiner als 1 ms. Selbst in den ammoniakalischen Lösungen, in denen die Silberionenkonzentration formal ca. 10^{-6} n ist ($\epsilon_{\text{rev}} = 0,48$ V), ist die Zeitkonstante erst 1,5 ms. Ob bei Silberionenkonzentrationen, die kleiner sind als etwa 10^{-6} Mol/l, überhaupt noch von einer reversiblen Silberionen-Elektrode gesprochen werden kann, ist sehr zweifelhaft. Veselowski [30] hat für Silber-Elektroden festgestellt, daß bei so geringen Konzentrationen der Restsauerstoff in der Lösung das Verhalten der Elektroden bestimmt.

Bei den Messungen in ammoniakalischen Lösungen, wurde der Einfluß des Restsauerstoffgehaltes der Lösung auf das stationäre Asymmetriepotential U_a durch abwechselndes Spülen der Lösung mit N_2 in der Nähe der Gegen-Elektrode, der Tauch-Elektrode, der Tauch-Elektrode und Gegen-Elektrode, oder durch Abschalten des Spül-Gases untersucht.

Es ergab sich, daß U_a vom Restsauerstoffgehalt der Lösung im Sinne eines Mischpotentials abhängig ist.

Ein Vergleich der Meßergebnisse für Lösungen mit Ag_2O und $AgJO_3$ als Bodenkörper bei gleichem Potential $\epsilon_{rev} = 0,55$ V zeigt, daß außer dem Potential auch die Zusammensetzung der Lösung den $U(t)$ -Verlauf beeinflußt.

Eine Umkehr des Vorzeichens der $U(t)$ -Kurven bei 0,475 V ("Billiterpotential") wurde nicht gefunden.

2.2 Eisen-(II)- Eisen-(III)-Elektrode

Die Tauch-Elektrode, die aus Platin bestand, wurde vor jedem Tauch-Versuch bei vermindertem Druck ($p < 10^{-2}$ Torr) elektrisch bis zur beginnenden Rotglut ausgeheizt und anschließend 15 Minuten lang in Stickstoff abgekühlt (Vorbehandlung A, IV,3, Abb.6b). In der ersten Serie der Versuche (vergl. Tabelle 4), kam die Tauch-Elektrode nach dem Ausglühen mit Luft in Berührung. Die Meßergebnisse für verschiedene Lösungen zeigt Tabelle 4.

$U(t)$ hat die Form $U(t) = U_{m1} \exp(-t/\tau_1) + U_{m2} \exp(-t/\tau_2)$.

Der erste Anteil von $U(t)$ klingt mit $\tau_1 \approx 1$ ms so rasch ab, daß er ganz in der Benetzzeit der Tauch-Elektrode liegt.

Auffallend ist das negative Vorzeichen bei den höchsten Konzentrationen an Eisen-(II)- und Eisen-(III)-hexacyanid. Diese negative Spannungsspitze tritt nicht auf in der Serie Nr. 1, bei der die Tauch-Elektrode vor dem Eintauchen in die Lösung mit Luft in Berührung kam.

Das Zeitverhalten des langsam abklingenden Anteils von $U(t)$, $-10 \text{ mV} \cdot \exp(-t/5 \text{ ms})$, ist in den verschiedenen Lösungen einheitlich. Bei verhältnismäßig geringen Konzentrationen an potentialbestimmenden Ionen oder bei Potentialen, die kleiner sind als 0,37 V, scheint der langsame Anteil von $U(t)$ zu verschwinden.

Die Abnahme des Potentials mit abnehmender Konzentration, jedoch bei gleichbleibendem Konzentrationsverhältnis von Eisen-(II)- zu Eisen-(III)-hexacyanid, hängt mit der Änderung des Aktivitätskoeffizienten zusammen. [86].

Tabelle 4: Charakteristische Daten des Verlaufes $U(t)$ über einem Außenwiderstand $R = 1 \text{ MOhm}$ am System:

Pt/Eisen-(II)- Eisen-(III)-hexacyanid, in verschiedenen Grundlösungen. $U(t) = U_{m1} \exp(-t/\tau_1) + U_{m2} \exp(-t/\tau_2)$.

c(II)	c(III)	ϵ_{rev}	pH	U_{m1}	τ_1	U_{m2}	τ_2
mMol/l	mMol/l	V		mV	ms	mV	ms
Serie Nr. 1: ohne Fremdelektrolyt							
400	24	0,382	5	> 100	< 1	-10	5
130	7,8	0,382	(5)	> 80	< 1	-10	5
4	0,24	0,376	5	150	2	-	-
0,4	0,024	0,376	(5)	nicht reproduzierbar			
Serie Nr. 2: 1 n NH_4NO_3 als Fremdelektrolyt							
100	100	0,484	6,2	< 50	< 1	-15	5
300	33	0,442	9,8	> 50	< 1	-15	5
30	3,3	0,436	9,4	> 50	< 1	-10	5
Serie Nr. 3: 0,1m Citronensäure/0,2nKOH/0,073n HCl							
400	24	0,402	4,8	< 50	< 1	-10	25
130	7,8	0,392	4,8	75	< 1	-20	5
40	2,4	0,366	4,8	100	< 1	-	-

3. Einfluß von Adsorptionsschichten auf den Spannungs-Zeit-Verlauf beim Tauch-Versuch, auf die Kapazität und den Durchtrittswiderstand der Doppelschicht.

Bei der Diskussion des Problems des "Billiterpotentials" spielt, wie schon in der Problemstellung dargelegt wurde, die Frage eine wichtige Rolle, ob die Unabhängigkeit des Umkehrpunktes der verschiedenen Meßgrößen bei 0,475 V (vergl. Abschnitt II) in Adsorptionsschichten, besonders von Sauerstoff, an den Elektroden-Metallen seine Ursache haben könnte. Die starke Abhängigkeit sowohl der Größe, als auch des Zeit-Verlaufes des Stromflusses zwischen Tauch- und Gegen-Elektrode von der Vorbehandlung, die in den voranstehenden Versuchen gefunden wurde, bestärkt die Vermutung, daß der Oberflächenzustand der Tauch-Elektrode das Meßergebnis des Tauch-Versuches wesentlich bestimmt. Um die genannte Vermutung zu prüfen, wurde wie folgt vorgegangen:

Vergleich von Platin und Gold als Tauch-Elektroden, da auf Platin im Vergleich zu Gold eine stärkere Adsorption von Gasen zu erwarten ist. Untersuchung des Unterschiedes zwischen Tauch-Elektroden, die in Sauerstoff, Wasserstoff oder Stickstoff ausgeglüht wurden, über einen Potentialbereich, der das "Billiterpotential" einschließt.

3.1 Vergleich von in O_2 oder H_2 vorbehandelten Platin- und Gold-Elektroden am System Eisen(II)-Eisen(III)cyanid

Als Pt-Tauch-Elektroden wurden Pt-Drähte (vergl. Abb. 2), als Au-Tauch-Elektroden elektrolytisch vergoldete Pt-Drähte gleicher Abmessungen verwendet. Sie wurden bei vermindertem Druck (10^{-3} Torr) bis zur beginnenden Rotglut ausgeheizt und danach 15 min einer O_2 - oder H_2 -Atmosphäre (ca. 1 atm) ausgesetzt. (Vorbehandlung A, Abb. 6b). Um die O_2 -Einwirkung zu verstärken, wurden in einer Versuchsreihe die Elektroden bei ca. 1 atm O_2 ausgeheizt. Die Versuche wurden in 1 n NaF-Lösungen ausgeführt, die außerdem $4 \cdot 10^{-4}$ m $K_4Fe(CN)_6$, sowie $4 \cdot 10^{-4}$ m bzw. $4 \cdot 10^{-5}$ m $K_3Fe(CN)_6$ enthielten. Mit diesen Konzentrationen ergibt sich $\epsilon_{rev} = 0,46$ bzw. 0,40 V. Die Lösung wurde jeweils nach 2 Versuchen an Pt- und Au-Elektroden frisch angesetzt. Als Gegen-Elektrode wurde ein Pt-Blech verwendet. Die $U(t)$ -Kurven für in H_2 vorbehandelte Au- und Pt-Elektroden zeigt Abb. 14; die Meßergebnisse für in O_2 vorbehandelte Elektroden sind in Tabelle 5 zusammengefaßt. Den Einfluß der verstärkten O_2 -Einwirkung auf $U(t)$ zeigt Abb. 15.

Als Ergebnis ist festzustellen, daß sich Au- und Pt-Elektroden bei Vorbehandlung mit O_2 verschieden, mit H_2 dagegen ähnlich verhalten. Zumindest die Messungen an Au widerlegen die Existenz eines Ladungsnullpunktes bei 0,475 V, der bei den vorgegebenen Potentialen von 0,40 und 0,46 V zu positiven Spannungsausschlägen statt der gemessenen negativen führen müßte.

Tabelle 5: Vergleich von $U(t)$ für Pt- und Au-Elektroden, die nach dem Ausglühen bei vermindertem Druck (10^{-3} Torr) 15 min lang in O_2 abgekühlt wurden.

Lösung: 1 n NaF, $4 \cdot 10^{-4}$ m $K_4Fe(CN)_6$, $4 \cdot 10^{-5}$ m $K_3Fe(CN)_6$

$$U(t) = U_{m1} \exp(-t/\tau_1) + U_{m2} \exp(-t/\tau_2)$$

U_{m1}/mV	τ_1/ms	U_{m2}/mV	τ_2/ms	U_{m1}/mV	τ_1/ms	U_{m2}/mV	τ_2/ms
50	1	50	15	-56	1	-100	50
50	1	-80	17	-50	3	-144	30
-	-	75	10	-100	5	-100	40
-100	1	-60	23	-100	5	-100	40
-	-	-130	42	-64	4	-80	25
-60	4	-115	27	-56	4	-108	35
-	-	-40	(60)	-70	6	-136	40
-30	1	-165	11	-40	5	-120	30
Platin				Gold			

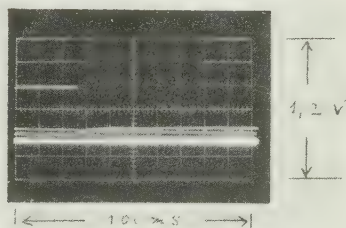
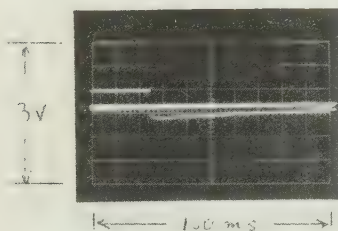


Abb. 14: $U(t)$ -Verlauf an Au- oder Pt-Elektroden, die in H_2 15 min lang abgekühlt wurden. Lösung mit H_2 gespült. $c(II) = 4 \cdot 10^{-4}$ m, $c(III) = 4 \cdot 10^{-5}$ m, $\epsilon_{rev} \approx 0,40$ V.

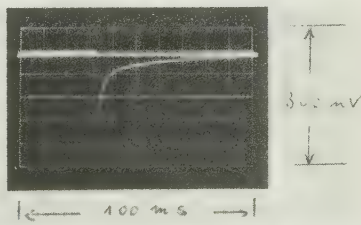
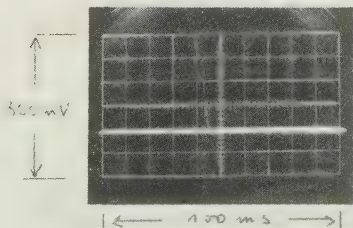


Abb. 15: $U(t)$ -Verlauf an Au- oder Pt-Elektroden, die 1 min lang in O_2 ausgeglüht und 15 min lang in O_2 abgekühlt wurden. Lösung mit O_2 gespült, $c(II) = 4 \cdot 10^{-4}$ m, $c(III) = 4 \cdot 10^{-4}$ m, $\epsilon_{rev} = 0,46$ V.

Platin

Gold

3.2 Einfluß der Vorbehandlung in N_2 , O_2 und H_2 auf Platin-Tauch-Elektroden bei verschiedenen Konzentrationen an Eisen(II)- Eisen(III)-cyanid

Die Vorbehandlung der Tauch-Elektrode wurde nach dem Flußdiagramm vorgenommen, wie es in Abschnitt IV,3, in Abb. 6b dargestellt ist (Vorbehandlung A). In Stufe 11 wurde nicht evakuiert, sondern das entsprechende Gas in dem Tauch-Elektroden-Gefäß belassen. Als Versuchslösung wurde ein Citratpuffer (0,1 m Citronensäure, 0,2 n KOH, 0,073 n HCl, pH = 4,5) verwendet, in dem folgende Konzentrationen an Ferri- und Ferrocyanid vorgegeben waren:

Nr.	c(III)/c(II)	c(III) mMol/l	c(II) mMol/l	ϵ_{rev} V
1	—	0,00	0,00	—
2	0,06	0,178	2,98	0,37 bis 0,39
3	0,06	0,245	4,08	0,37 bis 0,39
4	0,06	1,78	29,80	0,37 bis 0,39
5	2,50	1,58	0,63	0,47 bis 0,48
6	2,60	17,50	6,80	0,47 bis 0,48
7	17,00	1,81	0,105	0,51 bis 0,53
8	17,00	4,14	0,243	0,51 bis 0,53
9	17,00	24,4	1,42	0,51 bis 0,53

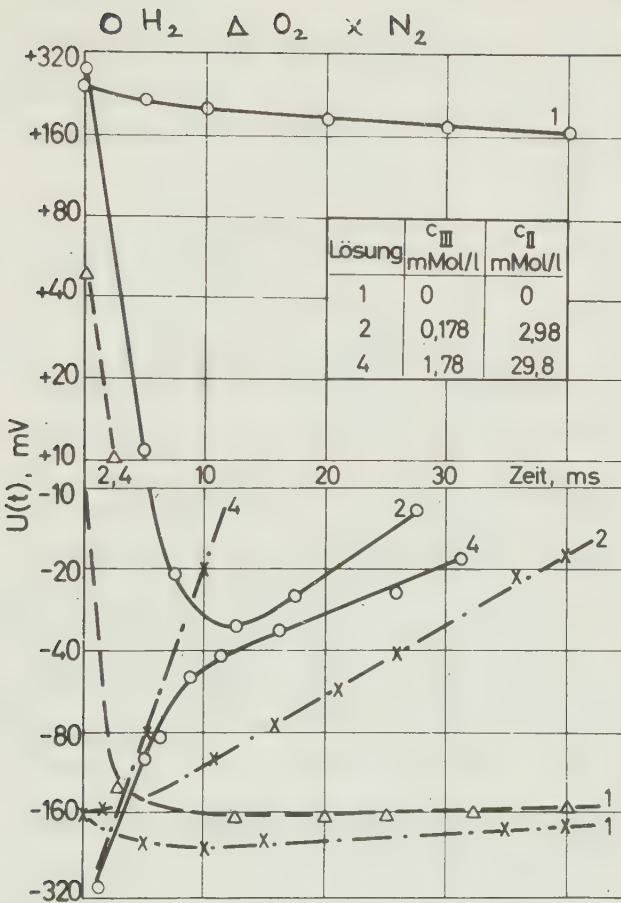


Abb. 16: $U(t)$ über $R = 1 \text{ MOhm}$ am System Pt/Citratpufferlösung (0,1 m Citronensäure, 0,073 n HCl), $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (c_{III}), $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (c_{II}), $\text{pH} = 4,5$ $\epsilon_{\text{rev}} = 0,38 \text{ V}$.

Tauch-Elektrode bei 10^{-3} Torr elektrisch ausgeheizt, 15 min lang in H₂, O₂, N₂ von 1 atm abgekühlt, Lösung 10 min lang unmittelbar vor Versuch mit gleichem Gas gespült.

Die Lösung wird 10 Minuten vor Zugabe des Redoxsystems, unmittelbar vor dem Tauch-Versuch, mit dem gleichen Gas gespült, mit dem die Tauch-Elektrode vorbehandelt wird. Dadurch sollen stationäre Asymmetriepotentiale U_a , vermieden werden.

Den Übergang von einer Lösung ohne potentialbestimmende Ionen, Lösung Nr. 1, zu Lösungen mit wachsender Konzentration an potentialbestimmenden Ionen, Lösung Nr. 2 und Nr. 4, für Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff als zu untersuchendes Gas zeigt Abb.16 .

In Lösung Nr. 1, die frei ist von potentialbestimmenden Ionen, ist das Vorzeichen von $U(t)$ bei Verwendung von Sauerstoff ($U_m \approx -160$ mV) und Stickstoff ($U_m \approx -200$ mV) negativ, bei Verwendung von Wasserstoff ($U_m \approx 200$ mV) aber positiv. Die Zeitkonstanten sind erwartungsgemäß groß, sie liegen bei etwa 150-200 ms. Bei dem Versuch mit Sauerstoff ist interessant, daß $U(t)$ praktisch mit $U = 0$ beginnt und erst nach einer Anstiegszeit von etwa 2 ms seinen minimalen Wert von etwa -160 mV annimmt.

In der Lösung Nr. 2 ($c(\text{III}) = 0,178$ mMol/l, $c(\text{II}) = 2,98$ mMol/l) ändert sich an $U(t)$ bei Verwendung von Stickstoff lediglich die Zeitkonstante, die auf etwa 13 ms abnimmt; bei Verwendung von Wasserstoff bleibt zwar $U(t)$ für Zeiten, die kleiner

sind als 5 ms ($U(t = 0) = 280 \text{ mV}$), geht für größere Zeiten als 5 ms bei etwa -30 mV durch ein Minimum und klingt dann mit einer ähnlichen Zeitkonstante ab, wie bei Verwendung von Stickstoff. Bei Verwendung von Sauerstoff zeigt sich aber ein radikal anderes Verhalten: es treten nur ganz kurze, positive Spannungsspitzen (Abklingkonstante $< 1 \text{ ms}$) von etwa 50 mV auf.

In Lösung Nr. 4 ($c(\text{III}) = 1,78 \text{ mMol/l}$, $c(\text{II}) = 29 \text{ mMol/l}$) geht die Zeitkonstante bei Verwendung von Stickstoff auf 2 ms zurück. Bei Verwendung von Wasserstoff ist $U(t)$ auch bei $t = 0$ schon negativ ($U(t = 0) = -300 \text{ mV}$) und verläuft innerhalb der ersten 8 ms wie bei Verwendung von Stickstoff, zeigt aber für größere Zeiten einen langsamer abklingenden Anteil ($\tau_2 \approx 6 \text{ ms}$). Bei Verwendung von Sauerstoff ergibt sich ein gleiches $U(t)$, wie in Lösung Nr. 2 (in weniger als 1 ms abklingende, positive Spannungsspitze von etwa 50 mV).

In den restlichen Lösungen (Nr. 3,5 bis Nr. 9) ist bei Verwendung von Stickstoff $U(t)$ stets negativ ($U_m \approx -120 \text{ mV}$ bei $\epsilon_{\text{rev}} = 0,47$ bis $0,48 \text{ V}$ und $U_m \approx -180 \text{ mV}$ bei $\epsilon_{\text{rev}} = 0,51 - 0,53 \text{ V}$). In den Lösungen mit den höchsten Konzentrationen an potentialbestimmenden Ionen (Nr. 6 und Nr. 9) klingt $U(t)$ innerhalb der Benetzzeit der Tauch-Elektrode von 1 ms bis auf Null ab. In den Lösungen, die vergleichsweise

geringe Konzentrationen enthielten (Nr. 5, 7, 8), tritt zu dem schnell abklingenden Anteil von $U(t)$ ($\tau_1 \approx 1$ ms) mit $\tau_2 \approx 10$ ms abklingender Anteil hinzu.

Bei Verwendung von Sauerstoff sind die Zeitkonstanten verkleinert (vergl. [74]).

Für $\epsilon_{\text{rev}} \leq 0,47$ V ist $U(t)$ positiv, für $\epsilon_{\text{rev}} = 0,51-0,53$ V bleibt $U(t)$ negativ, der Absolutwert von $U(t)$ ist jedoch kleiner als bei Verwendung von Stickstoff anstelle von Sauerstoff unter sonst gleichen Bedingungen.

Im Potentialbereich von 0,37 bis 0,53 V , wurde ein Umkehrpunkt bei 0,475 V nicht gefunden, wenn mit Stickstoff als Schutzgas gearbeitet wurde.

Unmittelbar nach dem Tauch-Versuch wurde die Tauch-Elektrode mit Stromrechtecksimpulsen von $-100 \mu\text{A}$ bei einer Dauer von $10 \mu\text{s}$ bis 1 s belastet und die Überspannungs-Zeit-Kurve aufgenommen. (Abb, 17).

Bei Verwendung von Sauerstoff zeigen sie den erwarteten $\eta(t)$ -Verlauf, bei Verwendung von Stickstoff treten Abweichungen auf, die auf eine zusätzliche Elektrodenreaktion hinweisen. Es könnte sich um den Aufbau einer Wasserstoffchemisorptionsschicht handeln. Nach den in Abschnitt IV 4 angegebenen Methoden wird aus den Überspannungs-Zeit-Kurven formal die Doppelschichtkapazität und der Durchtrittswiderstand bestimmt. Die Ergebnisse zeigt die Tabelle 6 .

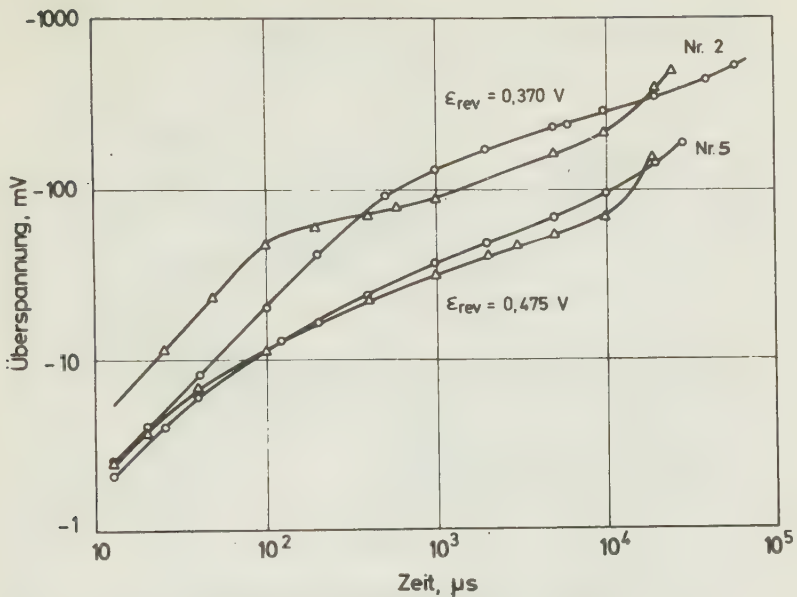


Abb. 17: Überspannungs-Zeit-Kurve am System

Pt/Fe(II)-Fe(III)-hexacyanid, Lösung Nr. 2 u. 3, nach dem Tauchversuch aufgenommen. Vorbehandlung nach Abb. 6 b, A mit O_2 (o) oder N_2 (Δ). Stromdichte $2,26 \text{ mA/cm}^2$

Tabelle 6: Doppelschichtkapazität C und Durchtrittswiderstand R_D für Tauch-Elektroden, die in O_2 oder N_2 vorbehandelt wurden. System: Pt/Fe(II)-Fe(III)-hexacyanid

Lösung	ϵ_{rev}/V	Gas	$C/\mu F \text{ cm}^{-2}$	$R_D/\Omega \text{ cm}^2$
Nr. 2	0,37	O_2	14	80
		N_2	3 und 100	45
Nr. 5	0,47	O_2	15	15
		N_2	13 und 62	15

3.3 Einfluß der H_2 -, O_2 - und N_2 -Vorbehandlung auf Platin-Tauch-Elektroden am Chinhydron-System

Da $U(t)$ beim System Eisen(II)-Eisen(III)-hexacyanid zu schnell abklingt, wurden die Messungen am System Pt/Chinhydron bei Vorbehandlung B (Abb. 6b) in H_2 , O_2 oder N_2 fortgesetzt. Folgende Versuchslösungen wurden verwendet:

Nr.	Grundlösung	Chinhydron-konzentration (mMol/l)	pH
1	0,01 n NaAc , 0,32 n Na_2SO_4 , H_2SO_4	gesättigt	-
2	0,5 n NaAc , 0,2 n H_2SO_4	gesättigt	4,6
3	0,445n NaAc , 0,091n H_2SO_4	1	5,2
4	0,166m K_2SO_4 , 0,001n H_2SO_4	1	3,8
5	0,166m K_2SO_4 , 0,01 n H_2SO_4	0,6	2,8
6	1 n H_2SO_4 ,	1	0,24

Nach jedem Tauch-Versuch wurde die Tauch-Elektrode mit Strom-Rechteckimpulsen von $-100 \mu A$ und 10 bis 100 ms Länge belastet. Aus den gemessenen $\eta(t)$ -Kurven wurden nach (38) die Doppelschichtkapazität und nach (37) der Durchtrittswiderstand bestimmt.

Für in H_2 ausgeglühte Tauch-Elektroden (Abb. 18 a) ist der schnell abklingende Anteil von $U(t)$ ($\tau_1 \approx 1$ ms) vom Potential (0,38 bis 0,54 V) unabhängig. Bezieht man den Anfangswert U_{m1} auf den gegen null extrapolierten langsamen Abfall, so ist für alle Potentiale $U_{m1} = -130 \pm 10$ mV. Der langsame Anteil von $U(t)$ ($\tau_2 \approx 60$ ms) tritt mit positiver werdendem Potential deutlicher hervor.

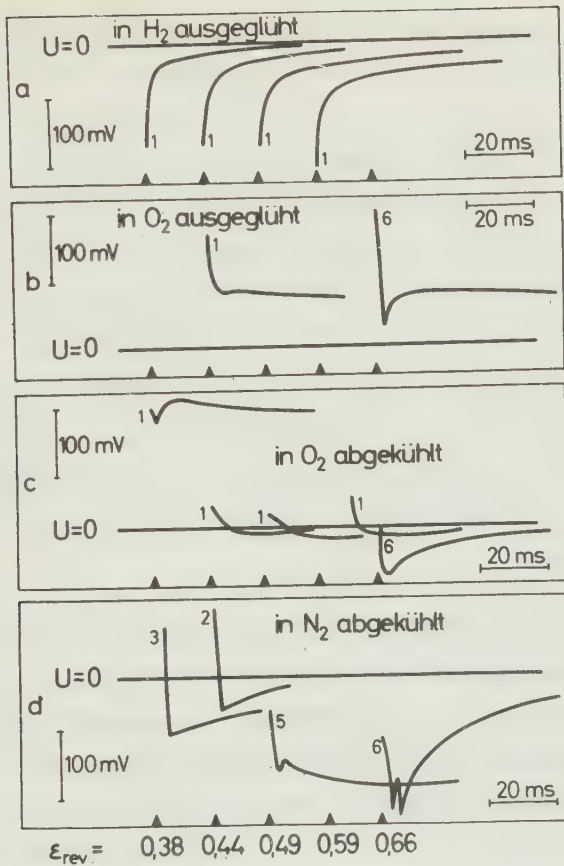


Abb. 18: $U(t)$ über einem Außenwiderstand $R = 1 \text{ MOhm}$ am System Pt/Chinhydron-Lösung. Vorbehandlung:
 a) in H_2 ausgeglüht oder abgekühlt, b) in O_2 ausgeglüht, c) in O_2 abgekühlt, d) in N_2 abgekühlt.
 Die Nummern an den Kurven weisen auf die verwendeten Lösungen hin (vergl. S.97). Die Kurven sind auf der Zeitachse so verschoben, daß der Beginn von Kurven mit gleichem Potential untereinander liegt.

Für in O_2 ausgeglühte Tauch-Elektroden (Abb.18 b) ist $U(t)$ nur positiv und enthält einen schnellen ($\tau_1 \approx 1 \text{ ms}$) und einen langsamen Anteil, doch das Zeitverhalten ist kompliziert. Das auftretende Spannungsminimum ähnelt weitgehend demjenigen, das man beim kathodischen Abbau von anodisch auf Pt erzeugten Sauerstoff-Chemisorptionsschichten findet.

Obwohl die Lösung vor dem Tauch-Versuch mit O_2 gespült wurde, ergibt sich ein erhebliches Asymmetriepotential.

Wird die Elektrode in O_2 nur abgekühlt (Abb.18 c) ist dessen Einfluß, außer bei $\epsilon_{rev} = 0,38 \text{ V}$, schwächer. Vor dem Tauch-Versuch wurde mit Ausnahme der Messung bei $0,66 \text{ V}$ das Tauch-Elektroden-Gefäß kurz und die Lösung 10 min lang zusätzlich mit N_2 gespült.

Bei in N_2 vorbehandelten Elektroden (Abb.18 d) treten positive Spannungsspitzen nur bei Potentialen unterhalb etwa $0,44 \text{ V}$ auf. In der Nähe des "Billiterpotentials", zwischen $0,44$ und $0,5 \text{ V}$, tritt hier eine Umkehr des Anfangswertes U_m auf. Allerdings ist die Reproduzierbarkeit, wahrscheinlich infolge des Rest-Sauerstoffgehaltes des nachgereinigten Stickstoffs, mangelhaft.

Der Durchtrittswiderstand wird nur durch die Chinhydron-Konzentration bestimmt und wächst von ca. 20 Ohm cm^2 in gesättigten auf ca. 60 Ohm cm^2 in Lösungen mit $0,6 \text{ mMol/l}$.

Die Doppelschichtkapazität beträgt bei Vorbehandlung in N_2 oder O_2 unter $0,5 \text{ V}$ ca. $5 \text{ }\mu\text{F/cm}^2$ und bei $0,66 \text{ V}$ ca. $14 \text{ }\mu\text{F/cm}^2$. Bei Vorbehandlung in H_2 findet man immer $10 \text{ }\mu\text{F/cm}^2$.

3.4 Einfluß verschiedener Anionen in der Versuchslösung.

Die bisher beschriebenen Versuche haben gezeigt, daß die Spannungs-Zeit-Kurve beim Tauch-Versuch außer von der Vorbehandlung, das heißt dem Oberflächenzustand der Tauch-Elektrode, und dem Potential auch von der Zusammensetzung der Lösung abhängt. Aus der Literatur über die Struktur der Doppelschicht und deren Einfluß auf die Kinetik von Elektrodenprozessen (z.B. [10, 87, 88]) ist bekannt, daß die Halogenid-Ionen besonders große Veränderungen bewirken. Unter ihnen ist das Jodid-Ion das wirksamste.

Um den Einfluß verschiedener Anionen auf $U(t)$, die Doppelschichtkapazität und den Durchtrittswiderstand untersuchen zu können, muß ein definierter Oberflächenzustand der Tauch-Elektrode vorliegen. Wie die in Abschnitt 3.3 beschriebenen Versuche zeigen, ist dies nur bei Tauch-Elektroden der Fall, die vor dem Eintauchen in Wasserstoff ausgeheizt wurden.

In folgendem wurde deshalb mit Tauch-Elektroden, die nach Vorbehandlung wurden, und in Lösungen, die Fluorid-, Chlorid-, Jodid-, Perchlorat und Sulfat-Ionen enthielten, die $U(t)$ -Kurven, die Doppelschichtkapazität und der Durchtrittswiderstand bestimmt. Die Versuchslösung war ein Acetatpuffer (0,01 n NaAc, H_2SO_4), welche das

Natriumsalz der obengenannten Anionen in der Konzentration 0,32 n enthielt. Die Lösung war gesättigt an Chinhydron.

Die Ergebnisse für die Spannungs-Zeit-Kurven gibt Abb.19 und Tabelle 7, die Ergebnisse für Doppelschichtkapazität und Durchtrittswiderstand die Abb. 20 wieder.

$U(t)$ ist keine einfache Funktion. Sie kann aber in eine Reihe von Exponentialfunktionen der Form

$$U(t) = \sum U_{mi} \cdot \exp(-t/\tau_i), \quad U_m = \sum U_{mi}$$

zerlegt werden. die Anzahl der Summanden hängt ab von der Genauigkeit, mit der $U(t)$ wiedergegeben werden soll. Da es sich im Folgenden nur um einen qualitativen Vergleich von $U(t)$ für Lösungen mit verschiedenen Anionen handelt, genügt eine Genauigkeit von ca. 20%. In diesem Fall kommt man mit maximal drei Summanden aus.

Bei $t \approx 200$ ms nimmt $U(t)$ einen quasistationären Wert an. Dieser wird in 1. Näherung, gleich dem stationären Asymmetriepotential U_a gesetzt. In Tabelle 7 ist auch der Wert $\Delta U = U_m - U_a$, d.h. die Anfangsspannung, bezogen auf das Asymmetriepotential, angegeben.

Für $U(t)$ gilt hinsichtlich der verschiedenen Anionen folgendes:

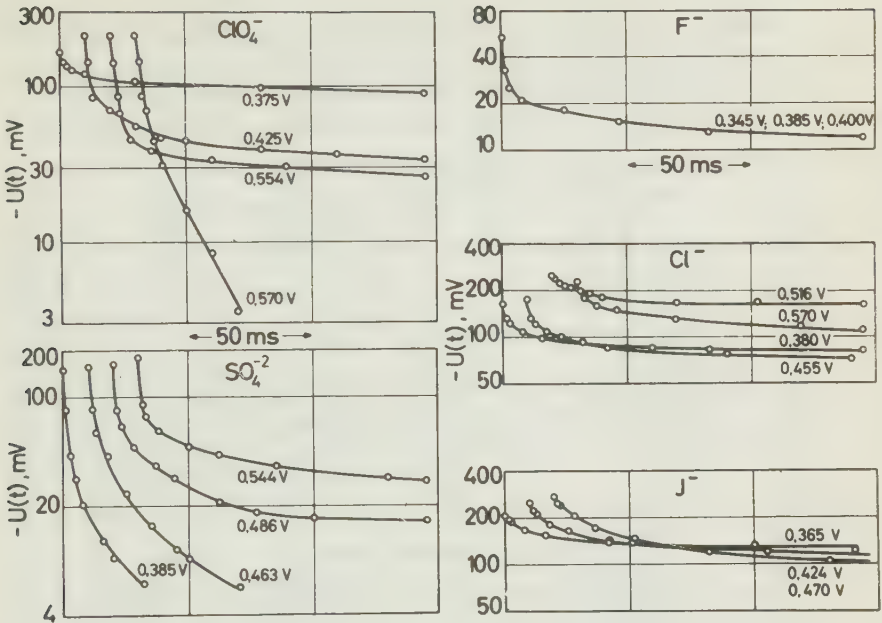


Abb. 19: $U(t)$ über $R = 1 \text{ MOhm}$. Lösung: 0,32 n am Natrium-Salz der angegebenen Anionen in 0,01 n NaAc, H_2SO_4 als Grundlösung, gesättigt an Chinhydron. Die Tauch-Elektrode wurde in H_2 ausgeglüht, 15 min in Vakuum (10^{-3} Torr) abgekühlt und unter N_2 getaucht. Die Zahlen geben das reversible Potential ε_{rev} an.

Tabelle 7: Charakteristische Größen des Verlaufs

$$U(t) = \sum U_{mi} \exp(-t/\tau_i) \text{ über } R = 1 \text{ MOhm.}$$

Lösung: Acetatpuffer 0,01 n NaAc, 0,32 n NaX, gesättigt an Chinhydron, pH und damit ϵ_{rev} durch Zusatz von H_2SO_4 eingestellt. Die Tauch-Elektrode wurde in H_2 ausgeglüht, 15 min in Vakuum (10^{-3} Torr) abgekühlt und unter N_2 getaucht.

X	ϵ_{rev} V	$-U_{m1}$ mV	τ_1 ms	$-U_{m2}$ mV	τ_2 ms	$-U_{m3}$ mV	τ_3 s	$-U_a$ mV	ΔU mV	U_o^A V
F^-	0,345	32	1,5	6	24	16	1,2	12	40	0,31
	0,385	32	1,5	6	24	16	1,2	12	40	0,35
	0,400	32	1,5	6	24	16	1,2	12	40	0,36
Cl^-	0,380	-	-	75	9	85	2,5	80	80	0,30
	0,455	-	-	80	9	85	1,3	70	100	0,35
	0,516	-	-	90	11	170	1,2	150	110	0,41
	0,570	-	-	110	27	120	0,7	100	130	0,44
J^-	0,365	-	-	60	10	150	1,2	100	110	0,26
	0,424	-	-	100	9	150	0,4	100	150	0,32
	0,470	-	-	145	10	130	1,4	90	180	0,29
	0,518	-	-	-	-	-	-	-	10	-
ClO_4^-	0,375	55	6	-	-	110	1,4	90	80	0,30
	0,425	120	3	40	11	50	0,3	30	180	0,25
	0,554	170	3	-	-	40	0,3	20	190	0,36
	0,570	150	3	60	14	-	-	0	210	0,36
SO_4^{2-}	0,385	130	2	20	28	-	-	0	150	0,23
	0,463	140	2	20	40	-	-	0	160	0,30
	0,486	110	2	30	16	20	2	20	140	0,34
	0,544	110	2	30	17	40	0,2	20	160	0,38

$$U_o^A = \epsilon_{\text{rev}} - \Delta U$$

F^- : Die Spannungsausschläge $\Delta U \approx -40$ mV sind sehr klein. Sie klingen mit 3 Zeitkonstanten ab, nämlich 1,5 ms, 24 ms und 1 s. $U(t)$ ist zwischen $\epsilon_{rev} = 0,345$ und 0,40 V vom Potential unabhängig. Das Asymmetriepotential beträgt etwa -10 mV.

Cl^- : ΔU fällt von -80 mV bei $\epsilon_{rev} = 0,38$ V bis auf -130 mV bei 0,57 V. Es treten nur zwei Zeitkonstanten auf, nämlich ≈ 10 ms und ≈ 1 s. Das Asymmetriepotential durchläuft in Abhängigkeit vom Potential ein Minimum (-150 mV) bei etwa 0,5 V.

J^- : ΔU liegt um etwa 50 mV tiefer als bei Cl^- . Es treten ebenfalls nur zwei Zeitkonstanten auf, nämlich etwa 10 ms und 1 s. Bei $\epsilon_{rev} = 0,52$ V geht der Spannungsausschlag auf $U_m < 10$ mV zurück. Bei diesem Potential ist die Reaktion



möglich. Das Asymmetriepotential nimmt dabei von etwa -100 mV auf null ab.

ClO_4^- : ΔU zeigt eine deutliche Abhängigkeit vom Potential ($\Delta U = -80 \text{ mV}$ bei $0,375 \text{ V}$ und -210 mV bei $0,57 \text{ V}$). Es treten wie bei Cl^- drei Zeitkonstanten auf: 3 ms , 10 ms und $0,5 \text{ s}$. Bei $\epsilon_{\text{rev}} = 0,37 \text{ V}$ ist die kleinste Zeitkonstante noch nicht, die größte bei $0,57 \text{ V}$ nicht mehr deutlich genug ausgeprägt. U_a geht von -90 mV bei $\epsilon_{\text{rev}} = 0,375 \text{ V}$ mit wachsendem Potential gegen null.

SO_4^{--} : ΔU beträgt zwischen $0,38 \text{ V}$ und $0,54 \text{ V}$ etwa -155 mV . Bis $0,46 \text{ V}$ treten nur zwei Zeitkonstanten auf: 2 ms und 20 ms . Bei $0,48 \text{ V}$ und $0,54 \text{ V}$ kommt eine weitere Zeitkonstante von etwa 1 s hinzu. Das Asymmetriepotential ist ca. -20 mV für $\epsilon_{\text{rev}} = 0,48$ und $0,54 \text{ V}$ und geht für negativere Potentiale praktisch auf null zurück.

Bei den gemessenen Durchtrittswiderständen (Abb. 20) ist für Lösungen, die Fluorid- oder Jodid-Ionen enthielten, der starke Abfall mit positiver werdendem Potential auffallend. Für Jodid-Ionen enthaltende Lösungen wird R_D 5 Ohm/cm^2 bei $\epsilon_{\text{rev}} = 0,5 \text{ V}$. Bei diesem Potential verschwindet auch der Spannungsaussschlag beim Tauch-Versuch.

In Lösungen, die Chlorid-Ionen enthielten, durchläuft R_D ein flaches Minimum (30 Ohm cm^2) bei $0,45 \text{ V}$. Dieser Verlauf entspricht etwa dem von U_{m3} und U_a beim Tauch-Versuch.

Für Lösungen mit Perchlorat- und Sulfat-Ionen ist R_D vom Potential unabhängig. Für Lösungen, die Perchlorat enthalten, ist er mit ca. 40 Ohm cm^2 etwa doppelt so hoch wie für Lösungen, die Sulfat-Ionen enthalten.

Bei den Doppelschichtkapazitäten (Abb. 20) fällt besonders der Verlauf der Potentialabhängigkeit bei Chlorid-Ionen enthaltenden Lösungen auf. Er zeigt bei 0,45 V einen Maximalwert von $7 \mu\text{F/cm}^2$, während C bei 0,56 V nur noch etwa $3 \mu\text{F/cm}^2$ beträgt. Für Fluorid-, Jodid-, Perchlorat- und Sulfat-Ionen enthaltende Lösungen sind die Kapazitäten etwa 3, 4,2, 4,4 und $10 \mu\text{F/cm}^2$.

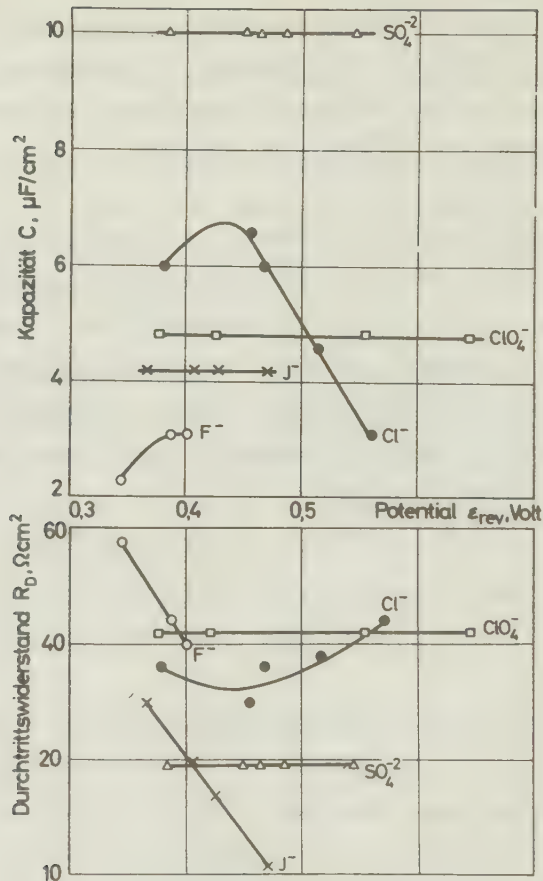


Abb. 20: Durchtrittswiderstand R_D und Doppelschichtkapazität C als Funktion von ϵ_{rev} und verschiedenen Anionen X am System Pt/0,01 n NaAc, H_2SO_4 , Lösung gesättigt an Chinhydron 0,32 n X. Die Tauch-Elektrode wurde in H_2 ausgeglüht, 15 min im Vakuum (10^{-3} Torr) abgekühlt und unter N_2 getaucht.

VI Diskussion der Meßergebnisse

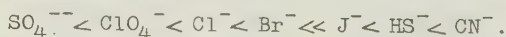
1. Die Doppelschicht an festen Elektroden

Voraussetzung für die Diskussion der Meßergebnisse ist die Kenntnis gewisser Eigenschaften der Doppelschicht an festen Metallen im Potentialbereich zwischen Wasserstoff und Sauerstoff-Entwicklung [102, 106].

Die theoretischen Modelle der Doppelschicht [13] wurden aus Untersuchungen an Quecksilber bei nicht zu hohen Potentialen entwickelt. Wesentlich ist, daß dabei die Methoden der Grenzflächenspannung angewendet werden konnten, daß die Überspannung der Wasserstoff-Entwicklung sehr groß ist und daß verhältnismäßig leicht saubere Oberflächen hergestellt werden können. An festen Elektroden liegen im Potentialbereich um 0,4 V völlig andere Verhältnisse vor: Die Zwischenflächenspannungs-Methoden versagen [13], Elektrodenreaktionen, z.B. Chemisorption, sind grundsätzlich nicht zu vermeiden, und der Oberflächenzustand hängt von der Vorbehandlung ab. Untersuchungen zur Adsorption von Ionen, zur Sauerstoff- und Wasserstoff-Chemisorption und zur Adsorption organischer Stoffe haben zu dem Ergebnis geführt, daß die Übertragung der an Hg gewonnenen Vorstellungen über die Doppelschicht auf feste Metalle bei positiven Potentialen nur bedingt zulässig ist. Dies gilt besonders für Platin, in geringerem Maß wahrscheinlich für Gold.

Adsorptionsuntersuchungen mit radioaktiv markierten Anionen an Pt [103, 104] und an Rh [105] zeigen, daß außer der vom Hg

her bekannten spezifischen Adsorption eine Wechselwirkung stattfindet zwischen Anion und chemisorbiertem Sauerstoff, die sich ab etwa 0,8 V über dem Wasserstoffpotential ausbildet. Die Anionenadsorption nimmt mit wachsendem Potential zu und durchläuft bei beginnender Sauerstoff-Chemisorption ein Maximum. Dieses kann ausbleiben oder erst bei höheren Potentialen auftreten, wenn die Bindung eines spezifisch adsorbierbaren Anions, z.B. des J^- , eine Sauerstoffbelegung zunächst verhindert. Die Stärke der Bindung wächst in folgender Reihenfolge:



Die Adsorptionsverhältnisse werden dadurch verwickelter, daß sich chemisorptionsschichtfreie Pt-Elektroden von denen unterscheiden, die schon mit Sauerstoff belegt sind, denn Kationen wie Anionen scheinen fest an die Chemisorptionsschicht gebunden zu werden [103,107]. Im Einklang damit erfolgt die Ionenadsorption bei Sauerstoffbelegung um mehrere Größenordnungen langsamer (innerhalb von Stunden) als an schichtfreien Elektroden [104] .

Wieweit Wasserstoff oberhalb des Wasserstoffpotentials und Sauerstoff weniger als 0,8 V darüber chemisorbiert ist, konnte noch nicht restlos aufgeklärt werden. Als untere, bzw. obere Grenze für O- bzw. H-Chemisorption werden 0,4 V bzw. 0,4 V für Pt und 0,8 V bzw. 0,15 V für Au angegeben [108] . Am System Pt/ 1 m H_2SO_4 fand man [109], daß die Elektrode nur in unmittelbarer Umgebung von 0,46 V von Chemisorptionsschichten frei ist.

Diese Vorstellungen stimmen mit den Untersuchungen zur Adsorption organischer Moleküle überein. Sie durchläuft nämlich bei ca. 0,5 V über dem Wasserstoffpotential ein Maximum [40, 41, 42]. Zumindest an Pt entspricht diesem das Minimum der Chemisorption von Wasserstoff und Sauerstoff. An Au wurde dem Maximum der Adsorption in Analogie zum Hg der Ladungsnullpunkt zugeordnet [92]. Dieser Wert für den Ladungsnullpunkt steht allerdings im Widerspruch zu den Ergebnissen anderer Autoren [91, 40]. Die chemisorbierten organischen Stoffe beeinflussen die Struktur der Doppelschicht sehr stark, wie sich aus der z.B. durch Zusatz von Hexan wesentlich verminderten Austauschgeschwindigkeit von adsorbierten und gelösten Na^+ -Ionen ergibt.

Die Empfindlichkeit, mit der elektrochemische Messungen an polarisierbaren Elektroden in diesem Potentialbereich auf außerordentlich geringe Verunreinigungen in der Lösung ansprechen [53, ^{109, 114}], sind auf die leichte Adsorbierbarkeit organischer Stoffe an der chemisorptionsschichtfreien Oberfläche zurückzuführen. Man nimmt an, daß die Belegung eines Anteils der Oberfläche mit Molekeln, die je n freie Plätze belegen, ausreicht um die Struktur der Doppelschicht merklich zu beeinflussen, so erhält man aus $(2Dt \cdot c \cdot 6 \cdot 10^{23}) \text{ Mol}^{-1} = (\theta/n) \cdot 10^{15} \text{ cm}^2$ mit $\theta = 1/50$, $n = 3$, $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ für $t < 5 \text{ s}$ eine Höchstkonzentration von 10^{-6} Mol/l .

Die Abbaugeschwindigkeit von Sauerstoff-Chemisorptionsschichten [109, 53, 115, 116] ist nach den wenigen vorliegenden Messungen vom Bedeckungsgrad und damit vom Potential und außerdem von

der Vorbehandlung abhängig. Die Abbaupzeit nimmt von größenordnungsmäßig 3 ms bei Potentialen oberhalb von etwa 0,8 V auf das Zehnfache bei Potentialen bis hinab zu 0,3 V über dem Wasserstoffpotential zu. Die Reduktion kann kathodisch oder durch ein Redoxsystem erfolgen.

Eine bisher wenig beachtete Erscheinung ist die sowohl bei der Adsorption von Sauerstoff aus der Gasphase an Ag und Pt [117,118] als auch bei der Chemisorption in Lösungen [119] an Pt festgestellte Eindiffusion des adsorbierten Gases in eine sehr dünne Oberflächenschicht. Diese Absorption findet in meßbaren Mengen schon innerhalb weniger Millisekunden statt.

Aufgrund des Einflusses von Chemisorptionsschichten, besonders des Sauerstoffs und der spezifisch adsorbierbaren Anionen auf das Verhalten von Elektroden im genannten Potentialbereich leuchtet es ein, daß solche Schichten die Ergebnisse des Tauchversuchs stark beeinflussen, je nachdem ob, und in welchem Ausmaß sie auf der Tauch-Elektrode vor dem Eintauchen vorhanden sind, oder sich erst danach bilden. Dieser Einfluß wird sich aber nicht auf die möglichen Elektrodenreaktionen beschränken, sondern auch das Oberflächenpotential χ_m stark verändern [101,120]. Die Ergebnisse an Ag [118] lassen sich dahin deuten, daß eine volle Bedeckung mit chemisorbiertem Sauerstoff χ_m um 0,7 V ändert. Aber schon ab 200 °C tritt Diffusion in die ersten Schichten des Metalles auf, wodurch die Änderung sogar das Vorzeichen umkehren kann. An Pt [117] wurden ganz ähnliche Beobachtungen gemacht.

Bei 200° bis 800°C absorbiert Pt eine bis zu 600 Monoschichten äquivalente Sauerstoffmenge. Diese diffundiert bei 200°C innerhalb von 12 Stunden soweit in das Innere des Metalls ein, daß die Änderung des Oberflächenpotentials verschwindet. Die Adsorption von einer Monoschicht Sauerstoff ändert das Oberflächenpotential des Pt um ca. 1,5 V [117] .

Für Gold nimmt man an [121] , daß unter den hier vorliegenden Versuchsbedingungen keine Sauerstoffchemisorption erfolgt.

2. Zur Frage eines vom Metall unabhängigen Umkehrpunkts

Die hier vorgelegten Messungen an den Metallen Gold, Platin und Silber in verschiedenen Lösungen ergeben keinen Umkehrpunkt im Potentialbereich von 0,4 bis 0,7 V, weder bei möglichst kleinem, noch bei sehr großem Außenwiderstand R. Damit wäre die Existenz eines invarianten "Billiter-Potentials" als Umkehrpunkt an einer reversiblen Elektrode widerlegt, wenn sichergestellt wäre, daß in den Versuchen die Tauchelektroden spätestens am Ende der Meßzeit reversibel waren und während des Tauchversuchs höchstens die vorgegebene Elektrodenreaktion abläuft. Diese Voraussetzung ist in den eigenen und fremden Versuchen nicht erfüllt. Dies zeigt sich besonders am Auftreten von (quasistationären) Asymmetriepotentialen [6,8]. Die genannte Voraussetzung kann bei Tauchversuchen, zumindest beim gegenwärtigen Stand der Meßtechnik, nicht in hinreichender Annäherung erfüllt werden, da die $U(t)$ -Kurven auf unvermeidliche Adsorptions- oder

Desorptionsvorgänge deutlich ansprechen (vergl. V,3). Selbst wenn Verunreinigungen, z.B. durch Gasbelegungen, völlig ausgeschaltet wären, müßte man mit Reaktionen der Tauch-Elektrode mit dem Lösungsmittel rechnen (vergl. VI,1).

Ein Umkehrpunkt kann dort vorgetäuscht werden, wo Komponenten der Lösung durch andere ersetzt werden. Dieses wichtige Ergebnis resultiert aus den Messungen am System Au/Chinhydron (vergl. V,1.2). Die Meßmethode entspricht hierbei, abgesehen von der Registrierung der Zeitabhängigkeit, den Versuchen Strehlows. Bei Vorgabe des pH und damit des Potentials mittels eines Acetatpuffers nehmen die positiven Maximalausschläge U_m mit steigendem Potential zwischen 0,40 und 0,55 V zwar ab, durchlaufen aber nicht null (Abb. 7). Ersetzt man den Puffer durch HCl und 1 n KCl als Fremdelektrolyt, so bleibt U_m wenigstens im Potentialbereich von 0,38 bis 0,76 V negativ, und sein Betrag erhöht sich mit steigendem Potential (Abb. 7). In einem beträchtlichen Potentialbereich sind also beide Vorzeichen zu erzielen.

Auch die Zugabe von J^- -Ionen zu einer Acetatpufferlösung von pH = 4,75 V ($\mathcal{E}_{rev} = 0,43$ V), (Abb. 10) verursacht am Au einen Vorzeichenwechsel der zunächst positiven Spannungszeitkurve $U(t)$. Interessanterweise findet der Einfluß von J^- erst verzögert nach etwa 10 ms statt. $U(t)$ beruht offenbar auf einer Überlagerung der Jodid-Ionen-Adsorption und eines Vorganges, der einen positiven Anteil von $U(t)$ bewirkt. Hierzu gehört z.B. die Doppelschichtaufladung falls der Ladungs-

nullpunkt genügend tief liegt. Auch am System Au / Fe(II)-Fe(III)-hexacyanid mit Chlorid-Ionen in der Lösung findet man zwischen 0,4 und 0,55 V negative Werte von U_m (vergl. V, 1.1).

Ein Wechsel der Lösungszusammensetzung liegt aus experimentellen Gründen auch an anderen Systemen nahe, um den zugänglichen Potentialbereich zu erweitern. So setzt man an der Silber-Elektrode Komplexbildner zu, um die notwendigen kleinen Konzentrationen freier Silber-Ionen einstellen zu können. Auf diese Weise scheint auch der von Billiter gefundene Umkehrpunkt (vergl. II [50,52]) deutbar zu sein.

Am System Pt / Chinhydron findet man stets positive $U(t)$ -Verläufe (Abb. 11), die auch durch Chlorid-Ionen nicht umgekehrt werden. Dies kann man erklären durch Reduktion von chemisorbiertem Sauerstoff (vergl. III, 2.2 und VI,1) und/oder durch Änderung des Oberflächenpotentials χ_M (vergl. VI,3). Da die Chinhydron-Elektrode in gleicher Weise vom pH abhängt wie die Sauerstoff-Chemisorption, sollte U_m vom pH unabhängig sein. Wie aus Abb. 11 zu ersehen ist, ändert sich U_m von pH = 3 bis 5 nur um 10 mV. Diese Abnahme ist auf den steigenden Durchtrittswiderstand zurückzuführen, der von der Anzahl der Versuche (Ausglühungen) und nur scheinbar vom pH abhängt (Abb. 12).

Entsprechend der Annahme von Sauerstoff-Chemisorptionsschichten zeigen auch die Messungen bei hohem Außenwiderstand an Pt positive, an Au dagegen, wo Sauerstoff nicht chemisorbiert

ist, negative U_m -Werte (vergl. V,2).

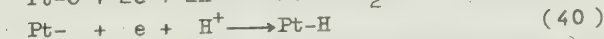
Die Verhältnisse an Ag liegen sehr verwickelt, doch wurde auch hier zwischen 0,35 und 0,7 V kein Umkehrpunkt von U_m gefunden. Interessanterweise ergibt sich jedoch ein Umkehrpunkt des quasistationären Asymmetriepotentials U_a (vergl. Tabelle 3) zwischen 0,40 und 0,55 V. Wird der Einfluß von U_a mangelhaft eliminiert (vergl. II, 1.3), so kann durch den Vorzeichenwechsel von U_a ebenfalls ein Umkehrpunkt vorgetäuscht werden. Wahrscheinlich läßt sich hiermit die Diskrepanz zwischen den vorliegenden und anderen Ergebnissen am Ag [9] erklären.

3. Chemisorptionsschichten, spezifische Ionenadsorption

Die Messungen an Tauch-Elektroden, die in H_2 , O_2 und N_2 vorbehandelt wurden (vergl. V, 3.3, besonders Abb. 18), sowie die entgegengesetzten $U(t)$ -Verläufe an in O_2 vorbehandelten Au- und Pt-Elektroden (vergl. V, 3.1) zeigen, daß der Spannungs-Zeit-Verlauf durch Sorptionsschichten wesentlich bestimmt werden kann. So verursacht chemisorbierter Sauerstoff positive $U(t)$ -Verläufe, oder wenigstens Anfangswerte U_m , obwohl das vorgegebene Potential E_{rev} weit über dem Ladungsnullpunkt liegt. Bedeckungen mit chemisorbiertem Sauerstoff, die einem Gleichgewichtspotential über etwa 0,8 V entsprechen, werden nach dem Eintauchen (bei $E_{rev} < 0,6$ V) innerhalb weniger Millisekunden reduziert (Abb. 18, vergl. auch VI, 1). Anschließend findet man ein

lang anhaltendes Asymmetriepotential, das wahrscheinlich auf die Reduktion des in einer dünnen Haut unter der Metalloberfläche absorbierten Sauerstoffs zurückzuführen ist (vergl. VI, 1). Analoge Ergebnisse findet man an in H_2 vorbehandelten Pt-Elektroden. Während aber bei einem unter dem vorgegebenen Potential liegenden Ladungsnullpunkt die Doppelschichtaufladung und die Desorption des Sauerstoffs entgegengesetzte $U(t)$ -Verläufe hervorrufen, liegen bei Wasserstoff die Verhältnisse gerade umgekehrt. Werden die Elektroden in N_2 vorbehandelt, so sind, entsprechend den nicht definierten Oberflächenverhältnissen, die Meßergebnisse schlecht reproduzierbar. Mit wachsendem Abstand des Potentials ϵ_{rev} vom Ladungsnullpunkt, sollten sich die $U(t)$ -Verläufe zu negativen Werten verschieben, wie es experimentell auch gefunden wird. (Abb. 18).

Nach den Ausführungen in VI, 1 liegen auf einer Pt-Elektrode in reiner Lösung in der Nähe von 0,46 V keine Chemisorptionsschichten vor. Über bzw. unter diesem Potential beginnt aber die Chemisorption von Sauerstoff bzw. Wasserstoff. Gibt man $\epsilon_{rev} < 0,46$ V vor, so wird auf der Elektrode befindlicher Sauerstoff reduziert und die zum Gleichgewicht gehörende Wasserstoff-Chemisorptionsschicht aufgebaut, und zwar nach den Reaktionen:



Beide Reaktionen bewirken einen positiven $U(t)$ -Verlauf. Gibt man $\epsilon_{rev} > 0,46$ V vor, so findet der umgekehrte Vorgang statt. $U(t)$ wird in diesem Fall jedoch keinen so ausgeprägt

negativen Verlauf haben, wenn nicht durch entsprechende Vorbehandlung auf der Tauch-Elektrode eine Wasserstoffbelegung aufgebracht wurde. Durch einen Ladungsnullpunkt in der Nähe des Wasserstoffpotentials, wie ihn Frumkin[121] angibt, oder darunter würden ebenfalls negative $U(t)$ -Verläufe bedingt.

Bei Verwendung von Elektroden, die sich vor dem Tauchen an Luft oder in nicht entlüfteten Lösungen befanden, ist daher eine Überlagerung der Doppelschichtladung mit den Reaktionen (39) und (40) anzunehmen, derart, daß zwischen etwa 0,4 und 0,5 V ein Umkehrpunkt auftritt.

Das Elektrodenverhalten von Silber in neutralen Lösungen wird, wie Veselowski [30] (vergl. II) gezeigt hat, bei sehr kleinen Silberionenkonzentrationen ($0,2 \text{ V} < \epsilon_{\text{rev}} < 0,4 \text{ V}$) durch Schichten von adsorbiertem Sauerstoff bestimmt. Im folgenden soll versucht werden, die Meßergebnisse am Silber (vergl. V, 1.3 und V, 2.1) auch bei $\epsilon_{\text{rev}} > 0,4 \text{ V}$ in ähnlicher Weise zu deuten. Bei kleinem Außenwiderstand R in $0,01 \text{ n AgNO}_3$ - $1,5 \text{ n KNO}_3$ -Lösungen (V, 1.3) sind die geflossenen Ladungen für eine Doppelschichtaufladung als einzigem Vorgang zu groß; außerdem hängen sie von der Temperatur während des Ausglühens in N_2 ab. Dies deutet nach VI, 1 auf eine veränderte Oberflächenstruktur hin. Macht man die plausible Annahme, daß durch das Ausglühen die Silberoberfläche durch Zerstören der vorher vorhandenen Oberflächenoxide stark aufgeraut wird und daß dadurch die freie Entalpie der

Oberfläche um ca. 10% erhöht wird, so überschreitet das vorgegebene Potential ϵ_{rev} das Gleichgewichtspotential der Ag_2O -Bildung. Beim Eintauchen könnte sich also ein nur vorübergehend beständiges Oberflächenoxid bilden. Geht dessen Zerfall genügend langsam vor sich, so würde der kathodische Reduktionsstrom gerade kompensiert durch einen entsprechenden anodischen Stromanteil der Silberauflösung. Bei genügend hohem Austauschstrom der Silber-Elektrode ist das sich einstellende Mischpotential nicht merklich von dem Gleichgewichtspotential ϵ_{rev} verschieden. Für die gegebene Deutung sprechen auch die Experimente bei variablen ϵ_{rev} (vergl. V, 2.1, Tabelle 3). U_{ml} ist nur solange negativ, wie das vorgegebene Potential nicht mehr als 0,1 V unter dem Gleichgewichtspotential der Ag_2O -Bildung liegt. Erst bei Übergang von $\epsilon_{\text{rev}} = 0,35$ V (pH = 13) zu 0,20 V (pH = 7), wobei diese Abweichung von 0,05 auf 0,56 V steigt, tritt ein positives U_{ml} auf. Allerdings ist $U(t)$ auch von der Zusammensetzung der Lösung abhängig.

Wenn in der Lösung JO_3^- -Ionen vorliegen, findet man trotz 0,21 V Abweichung vom Gleichgewichtspotential der Oxidschichtbildung ebenfalls negative Ausschläge. Dies widerspricht der vorgeschlagenen Deutung aber nicht, wenn man den in der Literatur angegebenen tiefen Ladungsnullpunkt (vergl. Tabelle 1) als richtig annimmt, sodaß bei höheren Potentialen ohnehin mit sehr negativen $U(t)$ -Verläufen zu rechnen ist.

Zur Deutung der Meßergebnisse mit durch Ausglühen veränder-

ten Oberflächenpotentialen (vergl. VI, 1) müßte man annehmen, daß diese bei kleinem Außenwiderstand von der Gegen-Elektrode her kompensiert werden. Nur wenn die Kompensationsdoppelschicht durch die Durchtrittsreaktion allein aufgebaut würde [9], wären die im Außenkreis gemessenen Ladungen von solchen Oberflächenpotentialen χ_M^A unabhängig. Durch Ablauf der vorgegebenen Elektrodenreaktion kann aber eine Verarmung der potentialbestimmenden Teilchen am lösungsseitigen Ende der Doppelschicht eintreten. Dies ist der Fall, wenn die Zeitkonstante $R_D C$ für die Aufladung der Doppelschicht mit einer Ladungsdichte q die gleiche Größenordnung annimmt, wie die Diffusionszeit für die entsprechende Menge potentialbestimmender Teilchen, d.h. wenn gilt:

$$R_D C < (q/cF)^2 / 2D \quad (41)$$

Setzt man für $q = \chi_M^A \cdot C \approx 0,5 \text{ V} \cdot 20 \mu\text{F}/\text{cm}^2 = 10^{-5} \text{ As}/\text{cm}^2$, so ergibt sich daraus eine untere Grenze für die Konzentration der potentialbestimmenden Teilchen c :

$$c > 0,01 \sqrt{\mu s / R_D C} \text{ Mol/l.} \quad (42)$$

An der Silber-Elektrode ist die Gleichung (42) für keine der hier interessierenden Konzentrationen erfüllt, d.h. es ist mit einer Diffusionshemmung bei der schnellen Kondensatoraufladung zu rechnen. Aus den geflossenen Ladungen kann, wenn die gesamte Ladung zur Kompensation des Oberflächenpotentials über den Außenkreis fließt, das Oberflächenpotential zu 0,3 bis 0,6 V je nach Ausheiztemperatur abgeschätzt werden.

Ein deutlicher Einfluß von in der Lösung vorgegebenen Anionen

auf den Spannungs-Zeit-Verlauf zeigte sich an mit H_2 vorbehandelten Elektroden. Die Reihe der nach ihrer spezifischen Adsorbierbarkeit geordneten Anionen zeigt einen bemerkenswerten Zusammenhang mit den in Tabelle 7 eingetragenen Werten U_{m3} und U_a (Wert von $U(t)$ bei $t = 200$ ms):

Anion	F^-	SO_4^{--}	ClO_4^-	Cl^-	J^-
$-U_{m3}/mV$	16	30 ± 10	67 ± 30	114 ± 40	140 ± 10

Die Schwankungen kommen durch die Mittelbildung über einen relativ großen Potentialbereich zustande. Offensichtlich liegt ein verwickelter Zusammenhang zwischen Sauerstoff- und Wasserstoff-Belegungen, die selbst vom Potential abhängen, und von der Anionenadsorption vor (vergl. VI, 1).

4. Spannungs-Zeit-Verlauf, Modell der Vorgänge beim Tauchversuch

Der experimentell gefundene Zeitverlauf der Spannung $U(t)$ über dem Außenwiderstand R kann bei möglichst kleinem, wie bei sehr großem R hinreichend genau als Summe von maximal 3 Exponentialfunktionen dargestellt werden (vergl. V):

$$U(t) = \sum U_{mi} e^{-t/\tau_i} \quad (43)$$

Die einzelnen Exponentialfunktionen erweisen sich als abhängig vom eingestellten Potential ϵ_{rev} (vergl. z.B. Abb. 19), von spezifisch adsorbierbaren Ionen (vergl. V, 1.2 und V, 3.4), vom durch die Vorbehandlung der Tauch-Elektrode festgelegten Oberflächenpotential χ_M und von Chemisorptionsschichten (vergl. VI, 3). Die Chemisorption führt zu einer Veränderung von χ_M .

Jeder Zeitkonstante muß ein Prozeß zugeordnet werden können, der in Richtung auf die Einstellung des Gleichgewichtszustandes der Doppelschicht abläuft. Die beobachteten Exponentialfunktionen deuten auf Reaktionen erster Ordnung hin, bei denen die Geschwindigkeit und damit der dem Einzelprozeß entsprechende Strom in jedem Augenblick proportional ist der zum vollständigen Gleichgewichtsaufbau des entsprechenden Teils der Doppelschicht noch fehlenden Ladung. Nach dem experimentellen Befund und entsprechend der in VI, 1 beschriebenen Gleichgewichtsstruktur der Doppelschicht kommen folgende Prozesse in Frage:

a) Auf- und Umbau des diffusen Teils der Doppelschicht (Abb.

21). Der zugehörige Potentialsprung sei mit $\Delta\varphi_d(t)$ bezeichnet. Er kann für sehr kurze Zeiten ($t \rightarrow 0$) gleich null und für sehr lange Zeiten ($t \rightarrow \infty$) gleich dem an der Gegen-Elektrode eingestellten Wert $\Delta\varphi_d^0$ gesetzt werden. Im wesentlichen kann die Einstellung von $\Delta\varphi_d$ als Kondensatoraufladung und damit als rein elektrischer Vorgang beschrieben werden (vergl. III, 1.3). Die Zeitkonstante τ_0 wäre bei Abwesenheit anderer Vorgänge (b, c) durch die Kapazität C' und die Widerstände R , R_D und R' (vergl. V, 1.2) bestimmt.

b) Spezifische Ionenadsorption in der inneren Helholzschicht (Abb. 21) verursacht einen Potentialsprung $\Delta\varphi_{ad}(t)$, der für kurze Zeiten ($t < \tau_1$) noch nicht vorhanden ist, nach langen Zeiten ($t > \tau_1$) aber entsprechend dem Gleichgewichtsbedeckungsgrad den Wert $\Delta\varphi_{ad}^0$ an der Gegen-Elektrode annimmt. Für eine Reaktion erster Ordnung gilt im einfachsten Fall:

$$\Delta\varphi_{ad} = \Delta\varphi_{ad}^0 (1 - e^{-t/\tau_1}) \quad (44)$$

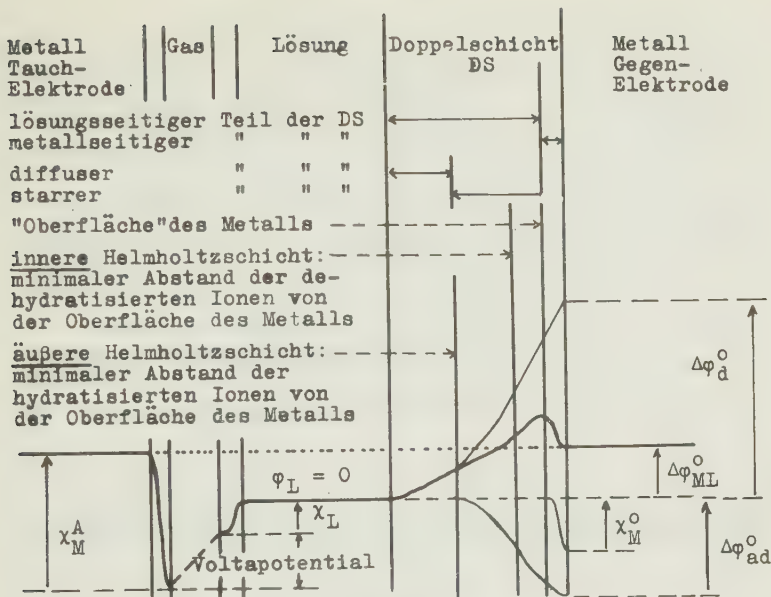


Abb. 21

Die Zeitkonstante τ_1 wird im Gegensatz zu τ_0 bei der Kondensatoraufladung nur von der Oberflächenbeschaffenheit der Tauch-Elektrode (vergl. VI, 1) abhängen. Bei sehr kleinen Konzentrationen wird die Diffusion geschwindigkeitsbestimmend werden. Im allgemeinen gilt $\tau_1 > \tau_0$.

c) Beim Umbau von Dipolschichten in der Lösung, z.B. von H_2O , kann entsprechend III, 2.1 angenommen werden, daß sie sich innerhalb der Benetzzeit ins Gleichgewicht setzen und sich damit der Beobachtung entziehen und deshalb unberücksichtigt bleiben können. Dagegen muß die Dipolschicht auf dem Metall mit dem Oberflächenpotential χ_M berücksichtigt werden (vergl. III, 2.2, V, VI, 1). χ_M^A vor dem Benetzen kann sich sehr von χ_M^O an der Gegen-Elektrode unterscheiden.

d) Der Umbau von Chemisorptionsschichten bedeutet, daß außer für die Doppelschichtaufladung von der Gegen-Elektrode her oder durch den Ablauf der vorgegebenen Elektrodenreaktion, Ladungen verbraucht werden, die den Bedeckungsgrad und/oder in einer dünnen Oberflächenschicht vorhandene Sauerstoff- oder Wasserstoffmenge auf den zu ξ_{rev} gehörenden Wert einstellen. Dies kann in einem Ersatzschaltbild formal durch einen entsprechend geladenen Kondensator C'' mit vorgeschaltetem Widerstand R'' parallel zur Doppelschichtkapazität C' mit $C'' > C'$ wiedergegeben werden.

Die Berücksichtigung der unter a bis d aufgezählten Prozesse führt zu folgendem, erweiterten Ersatzschaltbild (Abb. 22) (vergl. III, 1.3, V, 1.2)

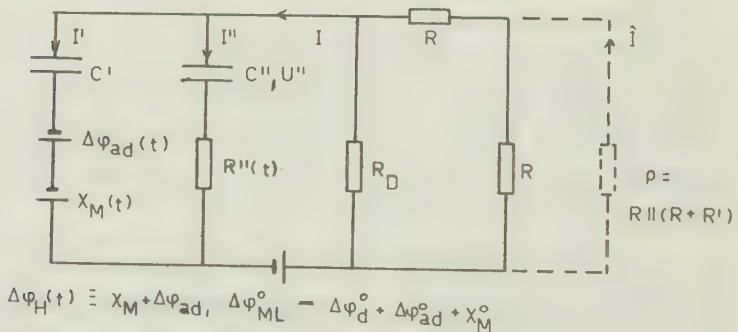


Abb. 22

Daraus ergibt sich folgendes Integralgleichungssystem, das z.B. durch Anwendung einer Laplace-Transformation [60] zu lösen ist:

$$I' + I'' = I \quad (45)$$

$$I_p + 1/C' \int_0^t I' dt + \Delta\psi_H(t) = \Delta\psi_{ML}^0 \quad (46)$$

$$I_p + 1/C'' \int_0^t I'' dt + U' + I''R'' = \Delta\psi_{ML}^0 \quad (47)$$

Bei Transformation in den Laplace-Raum geht dieses Gleichungssystem in ein algebraisches über, dessen Auflösung nach Eliminierung von I' und I'' ergibt:

$$\begin{aligned} I_p (C' + C'' + 1/p s + R''C''/p + R''C''C's) = \\ \Delta\psi_{ML}^0 (C' + C'')/s - C''U'/s + \Delta\psi_{ML}^0 \cdot C'C''R'' - \\ \Delta\psi_H(s) C' (1 + R''C''s) \end{aligned} \quad (48)$$

Für den Spezialfall, daß keine Chemisorption vorliegt, ist $C'' = 0$ zu setzen. Man erhält dann:

$$I_p (1 + 1/C's) = \Delta\psi_{ML}^0 /s - \Delta\psi_H(s)$$

Im Origin alraum erhält man mit den angegebenen Funktionen für $\Delta_H(t)$ folgende Lösung:

$$\begin{aligned} - U(t) = \frac{R}{R + R'} \left\{ \left[\Delta\psi_d^0 + \frac{\tau_1}{\tau_1 - \tau_0} \Delta\psi_{ad}^0 - \frac{\tau_2}{\tau_2 - \tau_0} (\chi_M^A - \chi_M^0) \right] \cdot e^{-t/\tau_0} \right. \\ \left. - \frac{\tau_0}{\tau_1 - \tau_0} \Delta\psi_{ad}^0 \cdot e^{-t/\tau_1} + \frac{\tau_0}{\tau_2 - \tau_0} (\chi_M^A - \chi_M^0) \cdot e^{-t/\tau_2} \right\} \quad (49) \end{aligned}$$

Daraus erhält man den Anfangsausschlag zu

$$U_m = U(0) = (\Delta\psi_{ML}^0 - \chi_M^A) \cdot R/(R + R') \quad (50)$$

$U(0)$ ist also außer durch $\epsilon_{rev} = \Delta\psi_{ML}^0 + \text{const}$ wesentlich durch das Oberflächenpotential χ_M^A unmittelbar bei Berührung mit der Lösung bestimmt. Der weitere Zeitverlauf hängt vom Verhältnis der Zeitkonstanten τ_1 für die spezifische Ionen-Adsorption und τ_2 für den Umbau des Oberflächenpotentials zur Zeitkonstanten τ_0 für die Aufladung der diffusen Doppelschicht ab. Ist $\tau_0 \ll \tau_1, \tau_2$, so wird die Ionen-Adsorption

und die Umorientierung von χ_M praktisch von der Durchtrittsreaktion kurzgeschlossen, und sie machen sich in $U(t)$ nicht bemerkbar. Aus der Bedingung, daß die im Außenkreis geflossene Ladung null ist (d.h. $\int U(t)dt = 0$), ergibt sich für diesen Fall

$$\Delta \varphi_{ML}^O = \chi_M^A \quad (51)$$

Am "Billiterpotential" wäre also $\varepsilon_B = \chi_M^A + \text{const}$, ε_B ist jedoch nicht das Potential des Ladungsnullpunkts.

Liegt Chemisorption vor, so ist die Zeitkonstante für deren Abbau in ähnlicher Größenordnung wie die Doppelschichtaufladung, d.h. man kann $R' = 0$ setzen. ~~So~~ geht dann (49) über in :

$$I_p(1 + 1/p \cdot C'(1+a)s) = \Delta \varphi_{ML}^O / s - \Delta \varphi_H(s) + \Delta \varphi_H(s)a/(1+a) - U''a/(1+a)s \quad (52)$$

mit $a = C'/C$

Diese Gleichung zeigt, daß anstelle von τ_0 hier eine um den Faktor $(1+a)$ verlängerte Zeitkonstante für die Aufladung der diffusen Doppelschicht auftritt. Weiterhin tritt ein Anteil von $U(t)$ mit der Zeitkonstante $\tau_0' = \tau_0 \cdot (1+a)$ und dem Anfangswert $U'' \cdot a/(1+a)$ auf. Beides bedeutet, daß die Doppelschicht nicht schneller aufgeladen werden kann, als es dem Bedeckungsgrad der Chemisorptionsschicht entspricht. Für den Fall sehr starker Adsorption, d.h. $C' \gg C$ wird $a/(1+a) \approx 1$ und $U(t)$ wird dann zu

$$-U(t) = (\Delta \varphi_{ML}^O - U'') \cdot R/(R+R') e^{-t/\tau_0'}$$

Das Verhalten von mit H_2 belegten Pt-Elektroden ist als Überlagerung der hier beschriebenen Grenzfälle zu betrachten, wobei die Anteile der spezifischen Ionen-Adsorption zufolge der verlängerten Zeitkonstanten in verwickelter Weise ins Spiel kommen.

Literaturverzeichnis

- 1) J. Billiter, *Mh. Chem.* 53/54 813 (1929)
- 2) J. Billiter, *Trans. Electrochem. Soc.* 57 351 (1930)
- 3) D. C. Grahame, E. Coffin, u. a. *J. Am. Soc.* 74 1207 (1952)
- 4) A. N. Frumkin, *Ergeb. exakt. Naturwiss.* 7 235 (1928)
- 5) E. A. Guggenheim, *J. Phys. Chem.* 33 842 (1929), 34 1758 (1930)
- 6) W. A. Patrick, C. L. Littler, *J. Phys. Chem.* 54 1016 (1950)
- 7) H. Strehlow, *Z. Elchem.* 56 119 (1952)
- 8) H. Oel, H. Strehlow, *Z. phys. Chem. (Frankfurt)* 1 241 (1954)
- 9) H. Oel, H. Strehlow, *Z. phys. Chem. (Frankfurt)* 4 89 (1955)
- 10) A. N. Frumkin, *Z. Elchem.* 59 807 (1955)
- 11) A. N. Frumkin, *Z. Elchem.* 59 807 (1955) Diskussion
- 12) B. V. Erschler, *Uspechi Chim.* 21 237 (1952)
- 13) M. V. Devanathan, B. V. Tilak, *Chem. Rev.* 65 635 (1965)
- 14) K. J. Vetter, "Elektrochemische Kinetik", Berlin 1961
- 15) W. Palmaer, *Z. phys. Chem.* 59 129 (1907)
- 16) D. C. Grahame, *Chem. Rev.* 41 441 (1947)
- 17) P. Delahay, "double Layer and Elektrode Kinetics" 2. Aufl. New York, 1966
- 18) J. Billitzer, *Z. phys. Chem.* 48 542 (1904), 49 344 (1904)
- 19) J. Billitzer, *Z. Elchem.* 14 624 (1908)
- 20) K. Bennewitz, K. Schultz, *Z. phys. Chem.* 124 115 (1926)
- 21) H. Oel, H. Strehlow, *Z. Elchem.* 58 665 (1954)
- 22) A. N. Frumkin, F. Cirves, *J. phys. Chem.* 34/74 (1930)
- 23) J. N. Butler, M. Meehan u. a., *J. Elektroanalyt. Chem.* 9 149 237 (1965)
- 24) J. N. Butler, M. L. Meehan, u. a., *J. phys. Chem.* 70 2312, 3582 (1966)
- 25) Woon Kie Paik, T. N. Andersen, H. Eyring, *J. phys. Chem.* 71 1891 (1967)
- 26) K. Bennewitz, J. Bigalke, *Z. phys. Chem.* 154 113 (1931)
- 27) E. Lange, R. Berger, *Z. Elchem.* 30 980 (1930)
- 28) K. Nagel, *Sitzungsberichte phys. med. Soc. Erlangen* 72 127 (1940)
- 29) M. Proskurnin, A. Frumkin. *Z. phys. Chem.* 155 29 (1931)

- 30) V.Veselowski, *Acta physicochim. URSS* 11 815 (1939)
- 31) K. Bennewitz, A. Delijanis, *Z. phys. Chem.* 125 144 (1927)
- 32) A. Frumkin, A. Obrutschewa, *Z. phys. Chem.* 138 246 (1928)
- 33) K. Bennewitz, K. Küchler, *Z. phys. Chem.* 153 443 (1931)
- 34) Erdey-Gruz, Bajor, *Z. Elchem.* 45 707 (1939)
- 35) A.N. Frumkin, *Z. phys. Chem.* 165 433, 166 316 (1933)
- 36) Kabanow, *Acta physicochim. URSS* 6 701 (1937)
- 37) Smolders, *Rec. Trav. Chim. Pays. Bas.* 80 699 (1961)
- 38) E.B. Butler, *J. phys. Chem.* 67 1419 (1963)
- 39) K.W. Bewig, W.A. Zisman, *J. phys. Chem.* 69 4238 (1965)
- 40) A. Pfützenreuter, G. Masing, *Z. Metallkunde* 42 361 (1951)
- 41) P. Rehlinger, E. Wenström, *Acta Physicochim. USSR* 19 36 (1944)
- 42) D.N. Staicopolus, *J. Elchem. Soc.* 108 901 (1961)
- 43) F.J. Kukoz, S.A. Semencenko, *Elektrochimiya* 2 74 (1966)
- 44) A.J. Gotchshtein, *Elektrochimiya* 2 1318 (1966)
- 45) J.T. Overbeck, *Pure and Applied Chem.* 10 359 (1966)
- 46) J. Billitzer, *Z. Elchem.* 8 638 (1902)
- 47) J. Billitzer, *Ann. Phys.* 11 902 937 (1903)
- 48) H. Goodwin, R. Sosman, *Phys. Rev.* 21 129 (1905), *Z. Elchem.* 12 192 (1906)
- 49) A. Garrison, *J. Amer. Chem. Soc.* 45 37 (1923)
- 50) N. Balaschova, A. Frumkin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR Phys. Chem. Sec.* 20 449 (1938)
- 51) W. Whitney, J. Blake, *J. Am. Chem. Soc.* 26 1339 (1904)
- 52) H. Freundlich, E. Mäkelä, *Z. Elchem.* 15 161 (1909)
- 53) T.B. Warner, S. Schuldiner, *J. Elchem. Soc.* 115 28 (1968)
- 54) T.J. Borisova, V.T. Veselowski, *Zh. Fiz. Chim.* 27 1195 (1953)
- 55) H. Strehlow, *Chem. Non-aqueous Solvents* 1 129 (1966)
- 56) E. Lange, H. Göhr in "Thermodynamische Elektrochemie" S. 28 ff., Hüttig Verlag Heidelberg 1962
- 57) H. Göhr in "The Elektrochem. of Semiconductors" Acad. Press London 1962

- 58) A.Sommerfeld, Vorlesungen über Theoretische Physik
Bd.V S.110, 1952 Wiesbaden
- 59) Kortüm in "Lehrbuch der Elektrochemie" 4.Aufl. Kap.X
Weinheim (1966)
- 60) G.Doetsch, "Einführung in Theorie und Anwendung der
Laplace-Transformation", Basel 1958
- 61) Randles in Advances in Elektrochemistry and Elektro-
chemical Engineering 3 (1963)
- 62) Verwey, E.J.W. Rec.Trav.Chim. 61 564 (1942)
- 63) Frumkin, Kuznetsov, Dokl.Akad.Nauk.SSSR 155 175 (1964)
- 64) Frumkin, Z.phys.Chem. 34 109, (1924)
- 65) Grantham, D.H.Ph.D.Thesis, Iowa State College of
Science and Technology, Ames, Iowa 1962
- 66) S. Brunauer, Pure and applied Chem. 10 293 (1966)
- 67) G.C.Bond, Catalysis by Metals, Acad.Press, London
2.Aufl. 1964
- 68) D.O.Hayward, B.W.Trappnell, Chemisorption, London,
2.Aufl. 1964
- 69) W.Seith, Diffusion in Metallen, Berlin 1939
- 70) Landolt Börnstein, II.Band, 2. Teil b 1962
- 71) Landolt Börnstein, IV. Band, 2.Teil, a) 1963, b) 1964
- 72) Hauße, Reaktionen in und an festen Stoffen, Berlin
2.Aufl. 1966
- 73) T.V.Kalish, R.Kh.Burnsstein, Dokl.Akad.Nauk. SSSR 81
1093 (1951), 88 863 (1958)
- 74) J.M.Kolthoff, E.R.Nightingale, Anal.chim.Acta 17 329
(1957)
- 75) D.M.Mohilner, J.phys.Chem. 66 724 (1962)
- 76) D.C.Grahame, R.W.Whitney, J. Am.Chem.Soc. 64 1548 (1942)
- 77) T.N.Andersen, J. O M Bockris, Elchim. Acta 9 347 (1964)
- 78) J. O M Bockris, M.Devanathan; K.Müller, Proc.Roy.Soc.
(London) A 55 274 (1963)
- 79) J.T.Davis, E.K.Rideal, Surface Phenomena Academic Press
New York 1961, S.140
- 80) A.N.Frumkin, J.Chem.Phys. 17 552 (1939)

- 81) P.Rüetschi, P.Delahay, J.phys.Chem. 123 697 (1955)
- 82) L.J.Antropov, Ukrainskij chimiceskij Zurnal 29 555 (1963)
- 83) K.J.Vetter, Ber.Bunsengesellschaft Phys.Chem. 56 797 (1952)
- 84) M.Loshkarev, B.I.Tomilov, Zhur.fiz.Khim. 34 1753 (1960)
36 132, 1902 (1962)
- 85) E.Lewartowicz, Compt.rend. 248 2996 (1959)
- 86) Kolthoff, J. phys.Chem. 39 945 (1935)
- 87) A. N. Frumkin, Electrochim. Acta 5 265 (1961)
- 88) A. N. Frumkin, Trans. Symp. Electrode Processes New York 1961, S. 1
- 89) N.A.Balashova, N.Merkulova, "Soviet Elektrochemistry" 1 23 Consultants Bureau, New York 1961
- 90) F.P.Bowden, L. Young, Nature 3 235 (1950)
- 91) R.S. Perkins, R.C.Livingston u.a., J.phys.Chem. 69 3329 (1965)
- 92) M. Green, H.Dahms, J. Elchem. Soc. 110 1075 (1963)
- 93) I.G.Davaeva, D.T.Leikis u.a. Elektrokhimiya 2 820 (1966)
- 94) E.S.Sevastianov, T. Vitanov, Elektrokhimiya 3 402, (1967)
- 95) E.A.Ukshe, A. Levin, Dokl.Akad.Nauk. SSSR 105 119 (1955)
- 96) Z.Kozlowski, B. Fikuszewski, Societas Scientiarum loziensis Chim. 11 5 (1966)
- 97) U.V.Palm, V.E.Past u.a., Elektrochimiya 2 604, (1966)
- 98) L.T.Antropov, Uspechi Chim. 25 1043 (1956)
- 99) W.M.Novakovski, E.A.Ukshe, A.I.Levich Zhurnal Phys.Chim. 29 1847 (1955)
- 100) J.E.Verfurth, R.A.Rapp, Trans.Am.Inst.Mining, Met.Eng. 230 1310 (1964)
- 101) A.Eberhagen, Fortschritte der Physik 8 245 (1960)
- 102) J.P.Hoare in Advances in Elektrochemistry and Elektrochemical Engineering 6 201, (1967)
- 103) N.A.Balashova, V.E.Kazarinov, Usp.Chim. 34 1721 (1965)
- 104) K.Schwabe, Chem.Technik 10 469 (1958)
- 105) N.A.Balashova, A.M.Kossaya u.a., Elektrochim. 3 656 (1967)

- 106) A.Slygin, A.Frumkin u.a., Acta phys.chim. URSS 4
911 (1936)
- 107) V.E.Kazarinov, C.P.Girina, Elektrochim. 3 107 (1967)
- 108) F.G.Will, C.A.Knorr, Z.Elchem. 64 258, 270 (1960)
- 109) Schuldiner, J.Elchem.Soc. 114 343 (1967)
- 110) V.E.Kazarinov, G.Mansurov, Elektrochim. 2 1338 (1966)
- 111) V.S.Bagotzky, Y.Vasilov, Elchim.Acta 11 1439 (1966)
- 112) E.Gileadi, J.elektroanal.Chem. 11 137 (1966)
- 114) J. O'M. Bockris, Modern Aspects of Electrochemistry
London, 1954, S. 260
- 115) K.Nagel, H.Dietz, Elchem. Acta 4 1 (1961)
- 116) S.W.Feldberg, C.G.Enke, u.a. J.Elchem.Soc. 110 826
(1963)
- 117) R.Kh.Burshsvein, N.A.Shurnaovskaya Usp.Chim. 34 1753
(1965)
- 118) L.A.Rudnickij, N.V.Kulkova, Dokl.Akad.Nauk SSSR 162
617 (1965)
- 119) S.Schuldiner, T.B.Warner, J.Elchem.Soc. 112 212 (1965)
- 120) R.V.Culver, F.C.Tompkins, Advances in Catalysis 11 67
(1959)
- 121) J.P.Hoare, Elchim.Acta 9 1289 (1964)
- 122) A.Frumkin, O.Petry, R.Marvet, J.elektroanalyt.Chem. 12
504 (1966)

Lebenslauf

Am 7. 11. 1935 wurde ich in Mannheim als Sohn des Büchsenmachermeisters Adolf König und seiner Ehefrau Margarete, geb. Hoffmann, als zweites von fünf Kindern geboren.

Nach Besuch der Volksschule trat ich 1947 in Amberg, wo sich meine Eltern nach dem Krieg eine neue Existenz aufgebaut hatten, in die Oberrealschule ein. Im Juli 1956 legte ich dort die Reifeprüfung ab.

Danach studierte ich an der Universität Erlangen-Nürnberg Physik/Mathematik. Am 5. 11. 1959 legte ich die Diplom-Vorprüfung und am 24.7. 1963 die Diplom-Hauptprüfung für Studierende der Physik ab. Meine Diplomarbeit (Elektrochemische Deckschichtbildung auf Molybdän) fertigte ich unter der Leitung von Herrn Professor Dr. E. Lange am Institut für Physikalische Chemie in Erlangen an.

Anschließend bearbeitete ich am gleichen Institut das mir von Herrn Universitätsdozent Dr. H. Göhr gestellte Dissertationsthema "Zum Problem des Ladungsnullpunkts an reversiblen Elektroden". Gleichzeitig war ich anfangs als wissenschaftliche Hilfskraft und ab Januar 1967 als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle mit der Betreuung von Praktika beauftragt. Mein Interesse galt in dieser Zeit besonders den Vorlesungen über Festkörperchemie und über mathematische Maschinen und Datenverarbeitung.

Erlangen, den 10. 12. 1968

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
